

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química-Física



TESIS DOCTORAL

**Oxidación anódica de metanol sobre electrodo de iridio en
medio ácido**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

María Soledad Ureta Zañartu

Madrid, 2015

TP
1981
009

María Soledad Ureta Zañartu



X-53-041044-0

OXIDACION ANODICA DEL METANOL SOBRE ELECTRODO
DE IRIDIO EN MEDIO ACIDO

Departamento de Química Física
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1980



BIBLIOTECA

© María Soledad Ureta Zañartu
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1980
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-23104-1980

Autor:

MARIA SOLEDAD URETA ZAÑARTU

OXIDACION ANODICA DEL METANOL SOBRE ELECTRODO DE IRIDIO EN MEDIO ACIDO

Memoria para optar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

Director:

Dra. Doña María Sánchez Cruz

Colaborador Científico

Instituto de Química Física «Rocasolano» C. S. I. C.

Departamento de Química-Física

Facultad de Ciencias Químicas

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Año 1980

a Javier y a mis padres

Este trabajo ha sido realizado en la Sección de "Química-Física de Interfases" del Instituto de Química Física "Rocasolano" del C. S. I. C. bajo la dirección de la Dra María Sánchez Cruz, Colaborador Científico, a quien quiero agradecer su acertada dirección y decidido apoyo.

Agradezco también al Instituto de Química - Física "Rocasolano", en especial a su Director, Dr. Francisco Colom Polo por las facilidades proporcionadas para la realización de este trabajo.

Así mismo, deseo expresar mis agradecimientos a todos los compañeros de la Sección, al personal de talleres del Instituto por su especial colaboración y a Don José Luis García Soler por la realización de las figuras que se presentan en este trabajo.

La asistencia económica fue proporcionada por el Instituto de Cooperación Iberoamericana y por la Fundación "Santa María".

INDICE

| | pág. |
|---|------|
| I. INTRODUCCION | 1 |
| I. 1. <u>GENERALIDADES</u> | 2 |
| I. 2. <u>PROPIEDADES FISICAS DEL Ir</u> | 2 |
| I. 3. <u>COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DEL Ir</u> | 4 |
| I. 4. <u>PROPIEDADES FISICAS DEL METANOL</u> | 5 |
| I. 5. <u>COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DEL METANOL</u> | 6 |
| I. 6. <u>LINEAS GENERALES DEL TRABAJO</u> | 11 |
| II. TECNICAS EXPERIMENTALES | 13 |
| II. 1. <u>CELULA ELECTROLITICA</u> | 14 |
| II. 2. <u>ELECTRODOS</u> | 14 |
| II. 2. 1. <u>Pretratamiento del electrodo de trabajo</u> | 16 |
| II. 3. <u>ELECTROLITOS</u> | 16 |
| II. 4. <u>TECNICAS ELECTROQUIMICAS</u> | 16 |
| II. 4. 1. <u>Método potenciodinámico</u> | 17 |
| II. 4. 2. <u>Método de impulsos galvanostáticos</u> | 18 |
| II. 4. 3. <u>Método de impulsos potencistáticos</u> | 19 |
| II. 4. 4. <u>Caída de potencial en circuito abierto</u> | 20 |
| III ASPECTO GENERAL DE LA CURVA POTENCIODINAMICA | 23 |
| III. 1. <u>CURVA I(V) EN HClO₄ 1N</u> | 24 |
| III. 2. <u>CURVA I(V) EN HClO₄ 1N - CH₃OH 1M</u> | 24 |
| IV CURVA POTENCIODINAMICA CON VARIACION DEL LIMITE ANODICO DE POTENCIAL, V _a | 27 |
| IV 1. <u>COMPORTAMIENTO GENERAL</u> | 28 |

| | pág. |
|--|------|
| IV. 2. <u>INFLUENCIA DEL GRADO DE ACTIVACION</u> <u>SUPERFICIAL DEL ELECTRODO</u> | 30 |
| V. <u>CURVAS POTENCIODINAMICAS CON VARIACION DEL</u> <u>LIMITE CATODICO DE POTENCIAL</u> | 35 |
| V. 1. <u>BARRIDOS SIMPLES</u> | 36 |
| V. 2. <u>INFLUENCIA DEL NUMERO DE BARRIDOS</u> | 43 |
| VI. <u>VARIACION DE LAS CURVAS I(V) CON LA</u> <u>VELOCIDAD DE BARRIDO</u> | 47 |
| VI. 1. <u>PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</u> | 48 |
| VI. 2. <u>VARIACION DEL ASPECTO GENERAL DE LA CURVA</u> <u>I(V) CON LA VELOCIDAD DE BARRIDO</u> | 48 |
| VI. 3. <u>CURVAS DE TAFEL</u> | 51 |
| VI. 4. <u>VARIACION DE LAS INTENSIDADES DE CORRIENTE</u> <u>DE LOS PICOS</u> | 52 |
| VI. 5. <u>VARIACION DE LOS POTENCIALES DE PICO</u> | 58 |
| VI. 6. <u>INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE BARRIDO SOBRE</u> <u>LA CARGA, Q, ASOCIADA A LOS PROCESOS ELEC -</u> <u>TRODICOS</u> | 60 |
| VI. 6. 1. <u>Zona anódica de oxidación (115 - 860 mV), Q_o</u> | 60 |
| VI. 6. 2. <u>Zona catódica (860 - 115 mV)</u> | 65 |
| VII. <u>INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE METANOL</u> .. | 68 |
| VII. 1. <u>CURVAS I(V) A DISTINTAS CONCENTRACIONES DE</u> <u>METANOL</u> | 69 |
| VII. 2. <u>POTENCIALES DE PICO</u> | 69 |
| VII. 3. <u>RECTAS DE TAFEL</u> | 71 |
| VII. 4. <u>INTENSIDADES DE LOS PICOS DE CORRIENTE</u> | 71 |
| VII. 4. 1. <u>Primer pico anódico de oxidación, i_p^B</u> | 71 |

| | pág |
|---|-----|
| VII 4 2. Segundo pico anódico de oxidación, I_p^C | 75 |
| VII 4 3. Pico catódico de oxidación, A | 78 |
| VII 4 4. Pico catódico de reducción, F | 80 |
| VII 5. <u>VARIACION DE LAS CARGAS ELECTRICAS CON LA</u> <u>CONCENTRACION DE METANOL</u> | 80 |
| VIII. OXIDACION DE METANOL EN CAPA DE ADSORCION .. | 88 |
| VIII 1. <u>DESCRIPCION DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</u> .. | 89 |
| VIII 2. <u>POTENCIALES DE ADSORCION</u> | 90 |
| VIII 2. 1. <u>Técnica galvanostática</u> | 90 |
| VIII 2. 2. <u>Técnica potenciodinámica</u> | 93 |
| VIII 2 3. <u>Méridas por saltos de potencial</u> | 96 |
| VIII 3. <u>CINETICA DE ADSORCION</u> | 97 |
| IX. REDUCCION DE LA CAPA DE OXIDO SUPERFICIAL POR EL METANOL | 103 |
| IX 1. <u>CAIDA LIBRE DE POTENCIAL EN c.a.</u> | 104 |
| IX 1. 1. <u>Procedimiento experimental</u> | 106 |
| IX 1. 2. <u>Tratamiento de la curva V-t</u> | 106 |
| IX 1. 2. 1. Sección a-b | 110 |
| IX 1. 2. 2. Sección b-c | 114 |
| IX 1 2. 3. Sección c-d | 114 |
| IX 1 3. <u>Variación de τ con los distintos parámetros experimen-</u> <u>tales</u> | 114 |
| IX 2. <u>INTERACCION DEL OXIDO SUPERFICIAL CON EL ME-</u> <u>TANOL EN CONDICIONES DE POLARIZACION ANODICA</u> .. | 121 |
| IX 2. 1. <u>Procedimiento experimental</u> | 121 |
| IX. 2 2. <u>Potenciales de oxidación</u> | 122 |
| IX 2. 3. <u>Tiempos de reacción</u> | 127 |
| X. ANALISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCION..... | 135 |

| | pág |
|---|---------|
| X. 1. <u>PRODUCTOS DE OXIDACION</u> | 136 |
| X 1 1 <u>Métodos de análisis</u> | 136 |
| X 1.1.1 Metanol | 136 |
| X 1.1.2 Formaldehido y ácido fórmico | 137 |
| X 1 1 3 Dióxido de carbono, CO ₂ | 137 |
| X 1 2 <u>Resultados</u> | 138 |
| X.1.2.1 560 mV | 138 |
| X 1.2.2 960 mV | 138 |
| X 2 <u>PRODUCTOS DE REDUCCION</u> | 139 |
| XI DISCUSION | 141 |
| XII CONCLUSIONES | 150 |
| XIII BIBLIOGRAFIA | 153 |

I. INTRODUCCION

I. 1. GENERALIDADES

La electroquímica en estos momentos está llamada a participar activamente en el desarrollo tecnológico del mundo con - temporáneo al poder contribuir a solucionar dos de los problemas fundamentales que se plantean hoy en día: la transformación de unas sustancias en o - tras por medio de la energía eléctrica y la producción de energía eléctrica por transformación del trabajo útil liberado en una reacción espontánea que se desarrolle en una célula electroquímica a un determinado potencial (1).

La electroquímica de compuestos orgánicos sobre electrodos sólidos ha experimentado en los últimos años un gran desarrollo en base a los trabajos hechos sobre las pilas de combustión.

Un esfuerzo importante se está haciendo en la investigación, tanto fundamental como aplicada, con el fin de aclarar el me - canismo de la oxidación electroquímica de diversos compuestos orgánicos (12 - 33), como son: alcoholes, ácidos, aldehidos, hidrocarburos, etc., y determinar la naturaleza de los procesos limitativos, procesos sobre los cuales hay que actuar, para aumentar la velocidad de la reacción global en el e - lectrodo.

Otro de los aspectos, no menos importante, de la electroquímica de compuestos orgánicos sobre electrodos sólidos que mantiene vivo el interés de los investigadores hacia ese campo, está en el deseo de profundizar y comprender la naturaleza de las leyes que rigen los proce - sos electrocatalíticos, cuyas características se ponen de relieve en reaccio - nes electródicas que comportan necesariamente una etapa de quimisorción.

I. 2. PROPIEDADES FISICAS DEL Ir

El Ir es un metal perteneciente al grupo del Pt. Es muy duro y poco dúctil, pero se puede laminar. Tiene un punto de fu

sión de 2.454°C , sólo superado por el Os y el Ru entre los metales nobles.

En ausencia de agentes complejantes e independientemente del pH, el Ir es estable en soluciones acuosas (2).

No es atacado por ácido ni medios oxidantes, incluido el agua regia. Sólo la fusión alcalina oxidante corroe al metal formando iridatos. Sin embargo, en estado finamente dividido es posible disolverlo en agua regia caliente.

Presenta estados de valencia de I a VI, siendo los compuestos de valencia I, III, y IV los más estables y frecuentes.

En atmósfera de oxígeno a 1050°C se oxida a IrO_2 , de color negro, que también es insoluble en medio ácido y alcalino. Al aumentar la temperatura a 1100°C se dismuta en Ir metálico y oxígeno.

El Ir también existe en forma de óxido hidratado, $\text{IrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, el cual se disuelve en medio ácido, principalmente en HCl concentrado para dar H_2IrCl_6 . El $\text{Ir} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ es insoluble en medio básico, pero se deshidrata por calentamiento en atmósfera inerte a 760°C , pasando de color azul-violeta a negro.

El IrO_2 es reducido a metal por el hidrógeno a 900°C (3). Este compuesto existe en estado coloidal.

El Ir_2O_3 es de color pardo y sólo se conoce en forma hidratada. Se obtiene por calentamiento del metal en atmósfera de oxígeno y húmeda. Es atacado por ácidos y bases y se descompone en Ir e IrO_2 al estar en contacto con el aire.

El IrO_3 sólo se conoce en estado gaseoso.

El Ir metálico en forma dividida absorbe grandes cantidades de hidrógeno (4), aunque no hay datos recientes sobre esto. En vacío a 50°C el hidrógeno se desorbe por completo. Según otros autores (5) esta absorción es irreversible, lo que implicaría una posible formación

de hidruros.

I. 3. COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DEL Ir

La oxidación anódica del Ir, en comparación con la de otros metales nobles, tales como Pt y Pd, ha sido poco estudiada.

En los últimos años se observa un creciente interés hacia el estudio de los procesos electródicos que conducen a la formación y reducción de las capas de óxido u oxígeno adsorbido. El número de trabajos dedicados al estudio de las reacciones de oxidación y reducción de compuestos orgánicos sobre estos electrodos sigue siendo, por lo contrario, extremadamente bajo.

Los trabajos realizados hasta la fecha con metales del grupo del Pt han puesto de manifiesto la existencia de una estrecha relación entre los procesos electroquímicos de adsorción y oxidación. El carácter no-uniforme, desde el punto de vista energético, de la superficie de estos electrodos, da lugar a la formación de enlaces de distinta naturaleza y fuerza entre la molécula orgánica adsorbida y la superficie del electrodo, provocando con ello transformaciones químicas, más o menos profundas, en la molécula adsorbida, las cuales facilitan posteriormente la oxidación de la molécula.

Resulta evidente que tanto la naturaleza química como las propiedades electrocatalíticas del metal empleado como electrodo son de primordial importancia para el transcurso de la reacción electroquímica estudiada.

La mayor parte de los trabajos publicados sobre el tema en cuestión fueron realizados con electrodos de Pt (12 - 27), otros, menos numerosos, con electrodos de Au (28 - 30), Pd (31), Rh (32) y Ru (33).

El electrodo de Ir, por el contrario, no ha sido

prácticamente estudiado en lo que se refiere a su comportamiento electroquímico frente a las reacciones de oxidación de compuestos orgánicos. Bagotsky y colaboradores (37), estudiaron la cinética de adsorción y oxidación del metanol sobre un electrodo de Ir en medio H_2SO_4 1N aplicando una técnica experimental muy similar a la utilizada generalmente en situaciones análogas para electrodos de Pt, pero que, a nuestro modo de ver, no es correcta tratándose de electrodos de Ir.

El estudio del comportamiento electroquímico del Ir en medio HClO_4 ha sido desarrollado en parte en nuestro laboratorio (9). Las particularidades del comportamiento del metal en medio ácido se centran en los siguientes aspectos.:

1. - La oxidación anódica del Ir en medio ácido transcurre a través de cuatro etapas de oxidación, que llevan a la formación de compuestos superficiales oxidados e hidratados, cuya composición puede ser definida por:
 IrOH ; $\text{Ir}(\text{OH})_2$; $\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{IrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.
2. - El comportamiento del electrodo para potenciales más catódicos que el de la formación del segundo compuesto de oxidación se puede considerar esencialmente como reversible en condiciones de cuasi-equilibrio. Para potenciales más anódicos el proceso transcurre con histéresis creciente que afecta a la zona catódica de la d.c.e. y de hidrógeno.
3. - El proceso de activación por barridos potenciodinámicos produce, bajo ciertas condiciones, un desarrollo importante de la zona de oxidación, sin influir casi en el factor de rugosidad superficial.
4. - La capa de óxido que se forma sobre la superficie electródica es muy superior, en espesor, a una monocapa de oxígeno adsorbido, sin embargo no influye en su espesor el tiempo de polarización anódica. La polarización anódica influye en el "orden interno" de las capas de óxido.

I. 4 PROPIEDADES FISICAS DEL METANOL

El metanol (CH_3OH , alcohol metílico) es un

líquido incoloro, de peso molecular 32,03 gr/mol. Es soluble en agua, etanol y éter en todas proporciones a temperatura ordinaria (6).

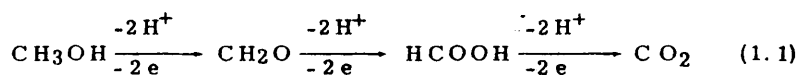
Presenta un punto de fusión, P_f , de $-97,8^{\circ}\text{C}$ y un punto de ebullición, P_e , de $64,7^{\circ}\text{C}$. Su densidad es de 0,792 gr/cc y tiene una constante dieléctrica de 34,42 a 21°C . Su presión de vapor a 20°C es de 20,34 mm Hg y su tensión superficial a 25°C es de 22,8 (7).

Su estructura es tetraédrica, puesto que tiene un sólo átomo de carbono con hibridación sp^3 .

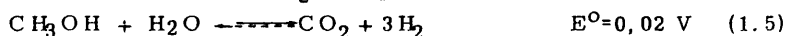
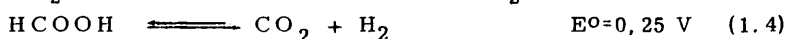
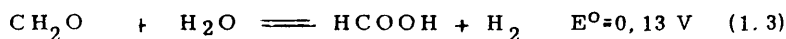
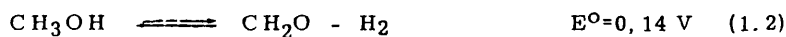
Los alcoholes presentan alta polaridad, sobre todo los de bajo peso molecular y se atraen mutuamente en estado sólido y líquido. Esta asociación a menudo es por "puentes de hidrógeno" a través de posiciones de un átomo de hidrógeno de un grupo hidroxilo con el oxígeno negativo correspondiente a otro grupo hidroxilo. Estos enlaces suelen tener una energía entre 5 - 10 kcal/enlace (8).

I.5. COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DEL METANOL

El metanol puede oxidarse en tres etapas con un número total de 6é, dos en cada una. Las etapas son:



o, sea, la formación de formaldehído, ácido fórmico y dióxido de carbono. Los potenciales normales para estas reacciones son (10):



de donde se ve que desde el punto de vista teórico estas reacciones pueden

realizarse a potenciales de oxidación bastante bajos.

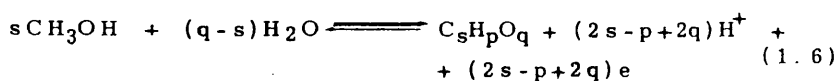
Los estudios con alcoholes alifáticos generalmente han sido desarrollados en medio ácido (11), ya que en medio básico el aldehído formado es condensado fácilmente a resinas u otros productos de condensación.

El estudio de la oxidación anódica de alcoholes en medio ácido, sobre electrodos del grupo del Pt, se complica debido a la interacción que se produce entre el compuesto orgánico y la capa superficial de óxido que se forma sobre el electrodo y también por la existencia de fenómenos de adsorción.

El mecanismo de la oxidación anódica de alcoholes dependerá del grado de recubrimiento de la superficie electródica por oxígeno u óxidos adsorbidos, el cual, como se sabe, es función del potencial del electrodo, por lo que no es raro encontrar un mecanismo diferente para la reacción de oxidación del compuesto orgánico según la zona de potenciales en que se realice la medida experimental.

Varios autores (39) piensan que, indistintamente del potencial del electrodo, la primera etapa involucra la adsorción de la especie activa sobre la superficie electródica, considerando este proceso de adsorción como disociativo.

Durante la oxidación anódica de metanol sobre Pt generalmente se reconoce la formación de especies intermedias adsorbidas (24)



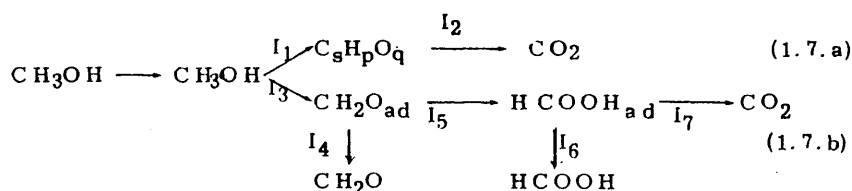
Hay sin embargo desacuerdo acerca de la composición exacta de la especie adsorbida ($\text{C}_s\text{H}_p\text{O}_q$).

Según Sokolova (34) la adsorción disociativa

de un alcohol consiste en una deshidrogenación parcial y gradual de la molécula orgánica, seguida por una oxidación química y/o electroquímica de los productos de esta deshidrogenación. Dependiendo del estado superficial del electrodo, la deshidrogenación puede suceder durante la adsorción, o a través de una reacción química de la especie adsorbida con el oxígeno presente en la superficie electródica. En el caso de alcoholes con distinto número de átomos de carbono y diferente estructura molecular, el comportamiento electroquímico depende del número de hidrógenos enlazados al carbono alfa -- $(-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{OH})$. Las demás propiedades estructurales son menos importantes.

En casi todos los trabajos se admite, con anterioridad a la etapa limitativa del proceso, una deshidrogenación gradual de la molécula de metanol en etapas sucesivas, con la pérdida máxima de tres átomos de hidrógeno. La formación de distintos productos finales de reacción se explicaría por la interacción de los radicales OH_{ad} con las partículas adsorbidas y que están en distinto estado (o nivel) de deshidrogenación.

Breiter (24) da un esquema para la oxidación de metanol sobre Pt en medio H_2SO_4 , que puede escribirse como:



donde aparecen dos caminos diferentes para la formación de CO_2 , uno a través de una especie fuertemente adsorbida (reacción 1.7.a) y otro a partir de una especie adsorbida débilmente (1.7.b) y que puede dar lugar a la formación de CH_2O y HCOOH los cuales una vez formados "difunden a través de la interfase hacia la solución.

Un esquema similar, con varias reacciones paralelas ha sido sugerido por Podlovchenko (40).

La adsorción de metanol sobre Pt se produce principalmente en la región de adsorción-desorción de hidrógeno y en la llamada "zona de la d. c. e.", es decir, en la región de potenciales comprendida entre 0.0 y 0.6 V (ENH). La oxidación del compuesto adsorbido sobre Pt se inicia a 0.4 V (ENH) a una velocidad menor que la velocidad de adsorción. En la región de potenciales donde comienza a formarse la película de oxígeno adsorbido sobre el electrodo de Pt (0.6 - 0.9 V (ENH)) aumenta la velocidad de oxidación del metanol, no existiendo unanimidad de criterio en la interpretación de este fenómeno.

Algunos autores (41) concluyen que la etapa de terminante después de la adsorción del alcohol es una reacción de transferencia electrónica que involucra sólo a la especie adsorbida, cambiando la velocidad de esta etapa según el estado superficial del electrodo. Otros opinan (42) que la etapa lenta es una reacción superficial entre especies intermedias, producto de la primera oxidación de metanol y radicales hidroxilos adsorbidos, los cuales se forman por una descarga anódica rápida de moléculas de agua en soluciones ácidas o iones hidroxilos en soluciones alcalinas.

En las curvas potenciodinámicas a velocidades de barrido bajas sobre Pt en HClO_4 1N + CH_3OH 1M han observado un decaimiento de la corriente eléctrica a 0.9 V(ENH) (41) y también en medidas de polarización estacionarias (43), mientras que en la solución de fondo a este mismo potencial hay una corriente anódica importante. Esto se ha explicado por la acción pasivante de la película de óxidos que se forma sobre la superficie electrodica a ese potencial. Según Petrii(42) y Gilman (44) la segunda onda de oxidación a 1.2 - 1.3 V(ENH) no tiene una explicación satisfactoria.

Los conocimientos que se poseen actualmente acerca de uno de los aspectos fundamentales del mecanismo de electrooxidación del metanol -el papel del compuesto quimisorbido en el proceso electrodico global en condiciones estacionarias- siguen siendo bastante contradictorios. Las opiniones sobre el tema se pueden reducir a dos puntos de vista di

ferentes.

Según ciertos autores (44 - 47) la electrooxidación de metanol transcurre principalmente a través de partículas fuertemente quimisorbidas (p. f. a.) de composición HCO y la velocidad del proceso en condiciones estacionarias aumenta exponencialmente con el crecimiento del recubrimiento superficial de estas partículas. Para otros investigadores (20, 24, 48), el proceso evoluciona fundamentalmente por una serie de reacciones con la participación de partículas débilmente unidas (p. d. a.) a la superficie electródica y cuyo recubrimiento superficial es muy bajo. Las partículas fuertemente adsorbidas, formadas por reacciones paralelas, serán poco reactivas.

A pesar de la acumulación de datos experimentales, todos ellos para electrodos de Pt liso o Pt platinado, no se ha podido establecer una clara diferenciación entre ambos mecanismos, ni se ha llegado a conclusión alguna definitiva.

Como en todo proceso catalítico, la velocidad de la reacción es también función del soporte, es decir, del metal del electrodo de trabajo.

Según Petrii (35) la actividad catalítica de los metales del grupo del Pt frente a la oxidación de metanol varía de la forma $Pt > Rh > Os > Ru > Pd$ en solución ácida y $Pt > Rh > Os > Pd > Ru$ en solución alcalina. Breiter (36) obtiene un ordenamiento distinto al de Petrii, siendo el propuesto por él $Pt > Pd > Rh > Ir > Au$ en solución ácida.

Sin embargo, el orden de variación de la actividad electrocatalítica de estos metales frente a un determinado compuesto orgánico dependerá de las condiciones experimentales, como por ejemplo, concentración del compuesto orgánico, impurezas, estado superficial del electrodo, temperatura, velocidad de la señal aplicada para el estudio del sistema, etc.

De la oxidación de compuestos orgánicos sobre electrodo de Ir hay muy pocos trabajos realizados (36-38) y en condiciones experimentales, a nuestro modo de ver, no siempre adecuadas. Ocurre lo mismo con los demás metales del grupo del Pt a excepción de éste y del Pd.

Bagotzky y col. (33) han estudiado la adsorción y oxidación de metanol sobre Rh e Ir, pero encontraron que la adsorción era muy pequeña y por lo tanto, también la oxidación del metanol; es decir, las velocidades de ambas reacciones eran muy bajas. El problema de estas medidas, probablemente radique en la elección no muy acertada de las condiciones y técnicas experimentales.

Según Breiter (15), que trabajó a velocidades de barrido potenciodinámico menor que Bagotzky, el metanol se adsorbe sobre el Ir ya en el ciclo catódico de barrido a 0,2V(ENH), es decir, en la zona catódica de la d. c. e. y de adsorción de hidrógeno, siendo su adsorción máxima en el barrido anódico entre 0,2 y 0,5 V(ENH). Siempre según Breiter, la adsorción de metanol es lenta, y su oxidación poco importante, iniciándose ésta a 0,7 V(ENH). Sin embargo, Breiter detecta una corriente de oxidación bastante importante a 1,2 V(ENH); la que atribuye a una oxidación directa del metanol sobre el electrodo. En este trabajo Breiter no encuentra el pico de oxidación del barrido catódico que observan otros autores para el Pt. Concluye Breiter que la oxidación anódica de metanol sobre electrodo de Ir a 0,7 V(ENH) involucra la oxidación de moléculas fuertemente adsorbidas, mientras que en la etapa a 1,2 V no hay evidencia de esto.

I. 6. LINEAS GENERALES DEL TRABAJO

En el presente trabajo se propone investigar el comportamiento electroquímico de un electrodo de Ir frente a la oxidación anódica de metanol en medio HClO_4 1 N, así como el mecanismo de la reacción de oxidación del compuesto orgánico.

La investigación del tema en cuestión abarca las siguientes líneas generales.

1. - Estudio de las zonas de potencial de adsorción y oxidación del metanol y su relación con las zonas de formación y reducción de la capa de óxido superficial sobre el electrodo.
2. - Estudio de la naturaleza de los procesos de adsorción de las moléculas de metanol sobre el electrodo.
3. - Estudio de las relaciones que se establecen entre los procesos de adsorción y oxidación electroquímica. Determinación de la naturaleza de las especies (o radicales) intermedios.
4. - Deducción de la cinética y mecanismo de la reacción de oxidación del metanol.

Con este objeto fueron montadas y aplicadas una vez puestas a punto las siguientes técnicas electroquímicas de medida: impulsos potenciodinámicos, cronoamperometría, cronopotenciometría y caídas de potencial en circuito abierto.

II. TECNICAS EXPERIMENTALES

II. 1. CELULA ELECTROLITICA

Las medidas experimentales fueron realizadas en una célula electrolítica de dos compartimentos, según se muestra en el es quema. (figura 1). La célula consta de un sistema (C) que permite cambiar la solución electrolítica sin desmontar la célula ni abrir el circuito eléctrico, la disolución nueva entra en la célula ya desaireada.

El compartimento del electrodo de trabajo (D) tiene una salida que permite la introducción del puente salino para conectar con el electrodo de referencia (A). Tanto el compartimento del electrodo de trabajo como el del contraelectrodo tienen una sonda interior que permite el paso de un gas inerte por la disolución. El compartimento del electrodo de trabajo presenta una llave de tres pasos que permite mantener una atmósfera saturada en algún gas, pasando éste sobre la disolución.

Se trabajó en atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente, la que osciló entre 18 y 22°C aproximadamente.

II. 2. ELECTRODOS

Como electrodo de trabajo se utilizó una lámina de Ir de gran superficie (3,54 cm²) soldada a un hilo de Pt mediante un sol dador de chispa y la soldadura recubierta con vidrio para evitar el contacto entre Pt y electrolito. El hilo de Pt se une a un hilo de Cu para hacer el contac to al potenciosatq. Este hilo va resguardado con un tubo de vidrio.

Como contraelectrodo se usó una lámina de Pt de tamaño similar a la de Ir, unida a un hilo del mismo metal.

El electrodo de referencia fue el de calomelanos saturado.

En el presente trabajo el potencial de electrodo estará referido al de calomelanos saturado.

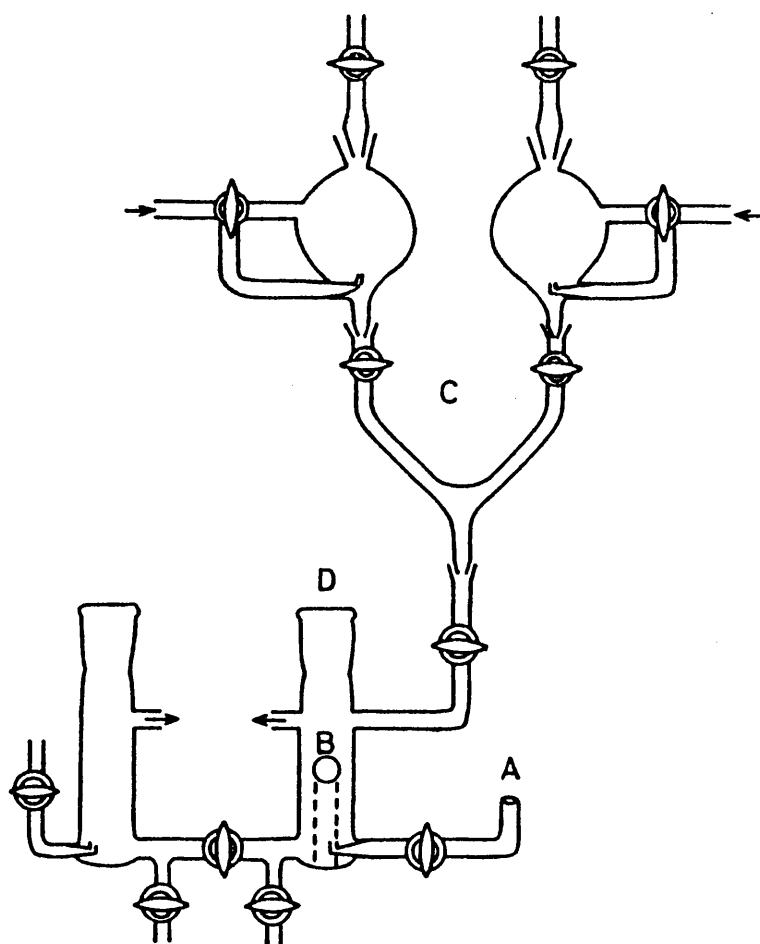


FIGURA 1

Célula electrolítica

A: conexión para electrodo de referencia. B: entrada de N_2
 C: sistema para cambio de solución electrolítica. D: compar
 timento electrodo de trabajo

II. 2. 1. Pretratamiento del electrodo de trabajo

El electrodo de trabajo fue pulido electroquímicamente en HCl 6 N con corriente alterna previamente a ser utilizado como tal. Una vez en la célula de trabajo, el electrodo fue activado por ciclos de potencial entre -245 y 1300 mV a una velocidad de 5V/seg.

II. 3. ELECTROLITOS

Las disoluciones electrolíticas fueron preparadas por dilución en agua bidestilada del reactivo respectivo.

Como electrolito de referencia fue utilizado HClO_4 1 N. En el caso del compuesto orgánico se usó una solución de CH_3OH 1 M en HClO_4 1 N, salvo en el estudio de la influencia de la concentración de metanol.

Las soluciones de metanol fueron analizadas cuantitativamente según el método descrito en (50), método que será ampliamente expuesto en uno de los capítulos de esta memoria.

Los reactivos usados fueron de la casa "Riedel de Hæen" de calidad "para análisis" y con las siguientes características.

| | | |
|-------------------------|--------|--------------|
| HClO_4 | 70 % | 1,67 (gr/cc) |
| HCl | 37 % | 1,19 " |
| H_2SO_4 | 95-97% | 1,84 " |
| CH_3OH | | 0,79 " |

II. 4. TECNICAS ELECTROQUIMICAS

Se utilizaron distintos métodos electroquímicos de medida, o bien, combinaciones de varios de ellos. Principalmente fueron: método potenciodinámico o de voltametría cíclica, de impulsos potencioestáticos o cronoamperometría, de impulsos galvanostáticos o cronovoltametría y caí

das de potencial en circuito abierto.

II. 4. 1 Método potenciodinámico

Este método, llamado también de barridos de potencial, consiste en imponer al electrodo de trabajo un potencial, cuyo valor varía li nealmente con el tiempo a velocidad controlada, registrándose al mismo tiem po la intensidad de la corriente que circula por el circuito. Resulta así una curva -intensidad-potencial- $I(V)$, que llamaremos curva potenciodinámica, voltamograma o curva de barrido de potencial.

Si los potenciales impuestos al electrodo de trabajo au mentan con el tiempo en el sentido positivo, el barrido es anódico, de lo con trario es catódico. La variación del potencial se efectúa entre dos valores ex tremos seleccionados previamente, V_c , llamaremos al potencial catódico o potencial inicial del barrido y V_a , al potencial anódico o potencial final del barrido.¹

La base teórica del método ha sido elaborada para pro cesos electródicos reversibles e irreversibles (51-55), cuando la reacción de transferencia está asociada a un proceso de adsorción o a un proceso de difusión (56, 57). Las interpretaciones teóricas de las curvas potenciodinámicas experimentales se basan principalmente, en la observación de las inten sidades de corriente de los picos o máximos, I_p , y del desplazamiento de los valores de potencial de estos máximos, V_p , en función de la velocidad de barrido (57). Bajo control potenciodinámico, la velocidad de la reacción para un proceso electroquímico en superficie, pasa por un máximo debido a la acción de dos efectos opuestos: incremento de la velocidad de reacción al aumentar el valor del potencial y decrecimiento del recubrimiento superficial de la sustancia reactante con el aumento de la velocidad de la reacción. Por estas razones los máximos de intensidad que aparecen en la curva potenciodinámica caracterizan el recubrimiento superficial del reactante adsorbido, al potencial del máximo.

El montaje experimental, esquematizado en la figura

2a, se compone de un Potencioscan (P) "Wenking", modelo POS 73, que lleva incorporado un generador de barridos; un voltímetro (V) "Wenking", modelo PPT 70 que permite medir los valores de potencial durante el barrido y un oscilógrafo "Textronix", modelo 5103 N o un registro potenciodinámico "Sefram", tipo BP, los cuales miden y registran las variaciones de la intensidad de corriente, equivalente, en este caso, a la caída de potencial en los bornes de una resistencia intercalada en el circuito del contraelectrodo.

Sobre las curvas $I(V)$ se determinan los valores de intensidad de corriente y potencial correspondientes a las distintas zonas de reacción, y de la integración gráfica (planímetro) de las áreas encerradas en esta curva y la línea base ($I = 0$) se calculan las cargas eléctricas, Q , asociadas a la reacción en las distintas etapas del proceso electródico.

II. 4. 2. Método de impulsos galvanostáticos

El método de impulsos galvanostáticos o cronopotenciometría consiste en observar la variación del potencial del electrodo de trabajo producida por el paso de una corriente continua, de intensidad constante, aplicada exteriormente al sistema.

La curva así obtenida se conoce como curva de carga o de descarga, según el sentido anódico o catódico de la intensidad de corriente aplicada. La curva $V(t)$ presenta varios trazos e inflexiones que corresponden a distintos procesos electródicos.

De la medida de los tiempos de transición, τ , de las zonas características de la curva $V(t)$ y conociendo el valor de la intensidad de la corriente aplicada, se calculan las cargas eléctricas consumidas ($Q = I \tau$) en las distintas etapas.

El desarrollo teórico de este método ha sido bastante estudiado y en la literatura (51, 57, 58) se encuentran las expresiones matemáticas que relacionan las distintas variables experimentales, para los diferentes tipos de procesos electródicos. -

El montaje necesario para la realización de las medidas experimentales se ha esquematizado en la figura 2b, donde se puede observar que se compone básicamente de las mismas unidades utilizadas en el montaje anterior, (fig. 2a). No obstante se ha incluido una fuente de corriente continua (I), modelo Hewlett-Packard 6177-B, un relé ultra rápido "Clare" tipo CR 4 TN - 1021 de dos salidas. Para efectuar el registro de las curvas galvanostáticas se utilizó el oscilógrafo antes mencionado.

Conectando el electrodo de trabajo al potencióscán a través del relé, se somete al electrodo a un pre-tratamiento, que puede consistir en un barrido potenciodinámico o en una polarización estacionaria a un potencial de oxidación constante durante el tiempo deseado, a continuación, por medio del relé, se conecta el circuito galvanostático.

Este método de medida se ha revelado de gran utilidad en los estudios de cinética electroquímica. Ofrece generalmente, al igual que el método potenciodinámico, la posibilidad de poner de manifiesto las distintas reacciones intermedias que tienen lugar en la zona de potenciales estudiada. Además este método tiene la ventaja de que la resolución matemática de las ecuaciones que describen el sistema es más fácil al haber una variable menos, la intensidad de corriente.

II. 4. 3. Método de impulsos potencioestáticos

Este método también se conoce como "saltos de potencial" y consiste en pasar rápidamente de un potencial a otro registrando la variación de la intensidad de corriente en función del tiempo. Ambos potenciales se eligen previamente.

El método posee la ventaja de permitir estudiar transiciones rápidas y observar el desarrollo de los procesos electródicos en tiempos muy pequeños. No obstante, tiene el inconveniente que no permite distinguir entre procesos que transcurren en zonas comunes de potencial.

Por otro lado, no se han llegado a establecer normas para fijar el límite de integración de la curva $I(t)$. Teóricamente, este límite

te debe corresponder al punto en que $I(\infty) = 0$, pero en la mayoría de los sistemas reales no se cumple, por lo que el límite de integración queda al libre criterio del investigador.

En la bibliografía (59) se encuentran algunos intentos de correlacionar los datos experimentales con ecuaciones teóricas para los distintos tipos de procesos electroquímicos que pueden ocurrir en un sistema electroquímico. La mayoría de estas relaciones sólo son aplicables en forma cuantitativa a sistemas sencillos.

Para las medidas experimentales se utilizó un generador de doble impulso "Wenking" modelo DPC-72, el cual genera dos impulsos rectangulares, cuya amplitud, polaridad y tiempo de duración se seleccionan independientemente. Acoplado al potencioscán permite realizar un triple salto de potencial como se muestra en el esquema de la figura 2c.

El montaje eléctrico está esquematizado en dicha figura y es muy similar al de método potenciodinámico. El generador de ondas cuadradas va acoplado por medio de un relé ultra rápido al potencioscán y en el circuito del contraelectrodo se introduce un integrador de corriente "Wenking" modelo SSI-70 que da la carga eléctrica asociada al proceso electroquímico. Esta curva $I(t)$ también es registrada en un oscilógrafo, o bien en un registro potenciométrico, según sea la amplitud del salto de potencial, o la velocidad de la reacción.

II. 4. 4. Caída de potencial en circuito abierto

Este método consiste en polarizar el electrodo a un potencial de oxidación, ya sea en presencia o no del compuesto orgánico y luego en un momento dado, abrir el circuito eléctrico, registrando la variación del potencial del electrodo en función del tiempo, obteniendo de esta forma una curva $V(t)$, similar a una curva de descarga, pero a intensidad de corriente neta cero.

Este sistema de medida posee la ventaja de poder discernir entre un proceso químico, electroquímico o mixto. Recientemente,

Christov y col. (60-63) han dado un desarrollo teórico en base a los casos que se han estudiado sobre electrodos de Pt.

El montaje eléctrico usado es el mismo que para los barridos potenciodinámicos (fig. 2a), con la salvedad de que en este caso el registro va conectado directamente a las salidas de potencial del potencioscán, es decir, sin intercalar la resistencia en el circuito del contraelectrodo.

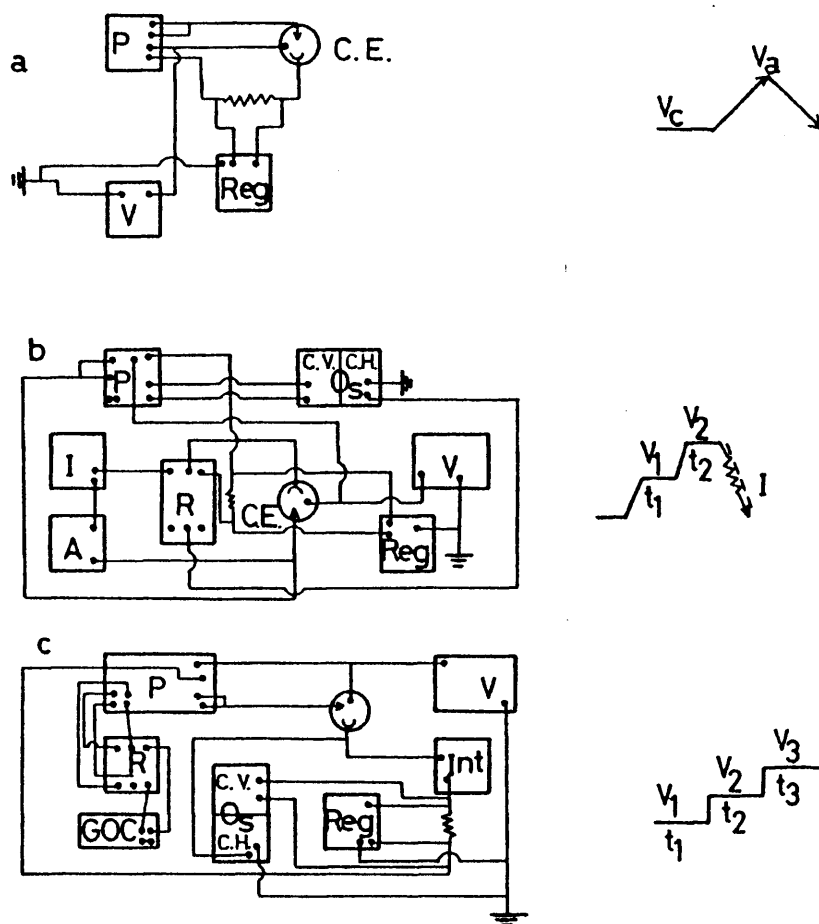


FIGURA 2 Circuitos eléctricos de los diferentes montajes

a: método potenciodinámico

b: cronopotenciometría

c: cronoamperometría

III. ASPECTO GENERAL DE LA
CURVA POTENCIODINAMICA

III. 1. CURVA I(V) EN HClO_4 1N

Al trazar una curva potenciodinámica entre los límites de potencial de desprendimiento de hidrógeno y de oxígeno en la solución de fondo (HClO_4 1N) se obtiene la representación con línea punteada de la figura 3. En el ciclo anódico, la curva base presenta un máximo y dos ondas de desorción de hidrógeno. Entre 50 y 180 mV aparece la zona correspondiente a la carga de la doble capa electroquímica (d. c. e.).

En la zona de potenciales donde se produce la oxidación del electrodo, generalmente aparecen dos máximos de corriente (I y II en fig. 3), después un mínimo relativo (III) y a continuación se inicia el desprendimiento de oxígeno molecular (IV). Al máximo de corriente II también le denominaremos "máximo principal", por ser éste el que más contribuye a la carga eléctrica total relacionada con el recubrimiento de oxígeno.

En el barrido catódico la curva potenciodinámica tiene tres zonas de reducción: V, VI y VII de la fig. 3. El aporte principal al proceso global de reducción del óxido superficial es debido al máximo VI o "máximo principal de reducción".

La zona de hidrógeno catódica presenta dos ondas que suelen transformarse en máximos de adsorción.

En algunas condiciones experimentales (9), para electrodos de Ir altamente activados, suelen aparecer en el trazado anódico, entre 0,8 y 1,3 V, dos nuevos máximos de corriente. En el barrido de vuelta, en la misma zona de potenciales, también aparecen en este caso, dos máximos de reducción.

III. 2. CURVA I(V) EN CH_3OH 1M y HClO_4 1N

La introducción de metanol en el electrolito de fondo, cambia sustancialmente la forma de la curva potenciodinámica, según se ob-

serva en la figura 3, (línea continua).

La presencia de metanol produce una disminución de las áreas de hidrógeno pero, sin embargo, los máximos de adsorción y de desorción suelen estar mejor señalados.

En el barrido anódico en zona de oxígeno, la reactividad mayor corresponde a los potenciales donde se inicia la formación de la capa de óxido en la solución de fondo, hasta el potencial de formación del primer óxido superficial sobre el electrodo. A continuación la curva $I(V)$ sigue básicamente la misma forma que en el electrolito base, aunque con las intensidades de corriente un poco mayores hasta llegar al mínimo de pasivación D donde se inicia un crecimiento importante de la intensidad de corriente anódica.

Al invertir la dirección del barrido, la corriente anódica no decae inmediatamente a cero, como en el caso del Ir en la solución de fondo, y el proceso de reducción se inicia con una sobretensión bastante importante. La intensidad de corriente del máximo F y el área de la curva que corresponde a la reducción del óxido superficial son inferiores a los obtenidos en la solución de fondo. En la zona de potenciales cercana a la región de la d. c. e. aparece un nuevo máximo de corriente anódica (máximo A de la figura 3).

En presencia de metanol, a lo largo de esta memoria, las zonas de hidrógeno y oxígeno catódicas tendrán como límite de separación para la medida de las áreas el potencial donde la curva $I(V)$ corte a la línea base ($I = 0$) señalado por a y b en la figura 3.

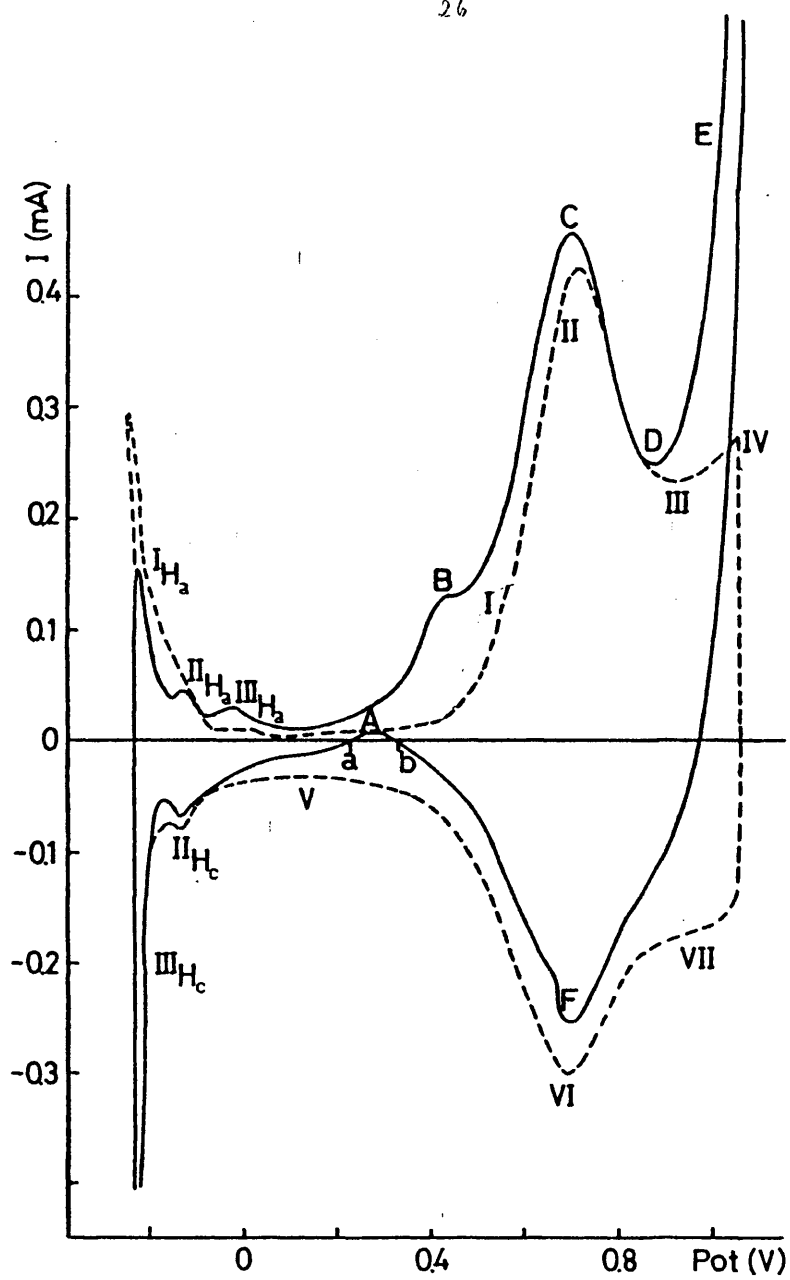


FIGURA 3 Curva general de barrido
 (---) $HClO_4$ 1N ; (—) $HClO_4$ 1N + CH_3OH 1M. $\nu = 10 \text{ mV/seg}$
 $\Delta V = -245 \rightarrow 1100 \text{ mV}$

IV CURVAS POTENCIODINAMICAS CON
VARIACION DEL LIMITE ANODICO
DE POTENCIAL, V_a

IV. 1. COMPORTAMIENTO GENERAL

Se trazaron las curvas potenciodinámicas con una velocidad de 10mV/seg desde -245 mV hasta distintos valores crecientes de potencial anódico, V_a . Las medidas fueron hechas en forma sucesiva, tomando en consideración para cada valor límite el segundo barrido consecutivo. Se hicieron primero todos los barridos en el electrolito de fondo y a continuación las medidas en metanol (CH_3OH 1M + HClO_4 1N).

En la figura 4 están representadas las curvas $I(V)$ trazadas en la solución de fondo con valores crecientes de V_a para un electrodo de Ir medianamente activado. A medida que aumenta el valor anódico del potencial V_a se observa en el ciclo de vuelta una elevación catódica de las zonas de la d. c. e. y de adsorción de hidrógeno. De acuerdo con los resultados de los trabajos (9, 64), este hecho se debe al incremento, con el límite anódico de potencial, de la irreversibilidad de la reacción de reducción de la capa de óxidos superficiales del electrodo de Ir en medio ácido.

La influencia de la variación del límite anódico de potencial sobre las curvas $I(V)$ trazadas en soluciones de CH_3OH 1M + HClO_4 1N es importante y significativa, como se puede observar en la figura 5, donde se ve que las áreas de adsorción y desorción de hidrógeno presentan una forma aplanada, sin aparecer los picos de hidrógeno para límites de potencial anódico inferiores a 400mV. Sin embargo, a medida que se desplaza el límite de barrido hacia potenciales más anódicos, van aumentando las áreas de hidrógeno, perfilándose cada vez más los picos $(II_H)_a$ y $(III_H)_a$ de desorción de hidrógeno y el pico $(II_H)_c$ de adsorción del mismo. Resulta evidente, que la adsorción del metanol bloquea los sitios activos superficiales, inhibiendo así la formación de hidrógeno adsorbido. A límite de potencial anódico mayor que 400mV se produce una liberación parcial de la superficie electrolítica, posiblemente por oxidación anódica de las moléculas adsorbidas.

En la región de potenciales de oxidación del electrodo se observa para V_a superior al potencial del pico C un ligero aumento de las

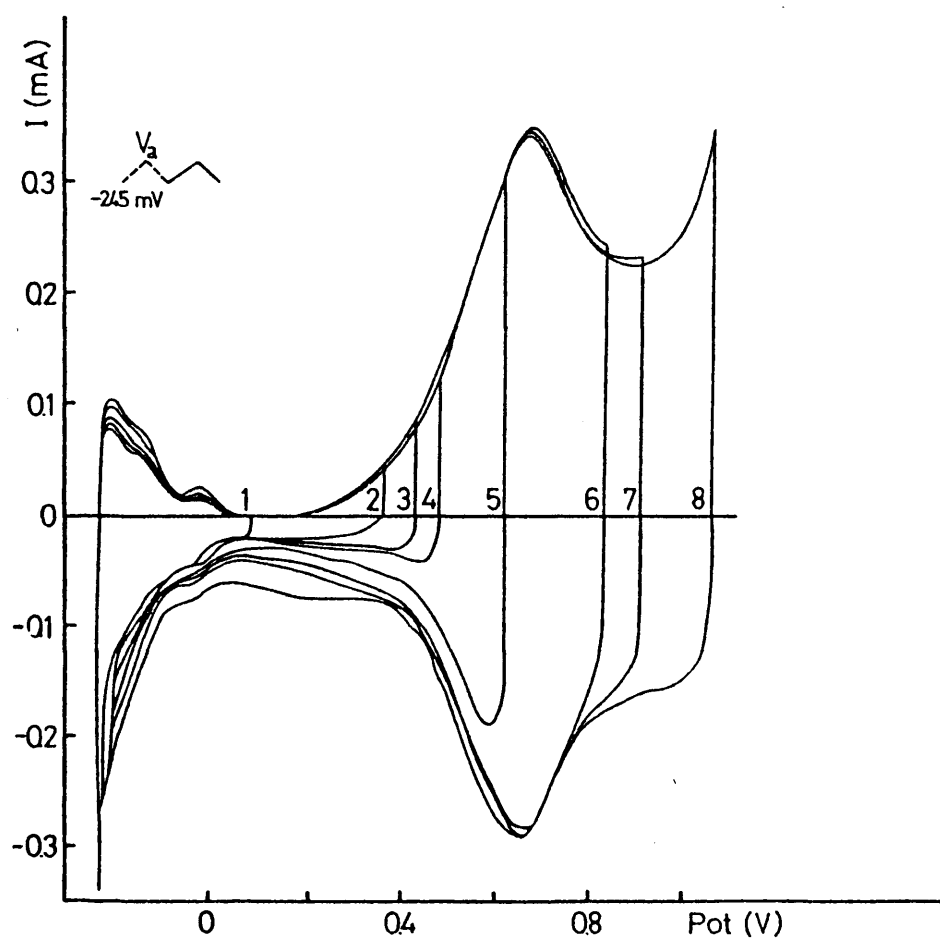


FIGURA 4 Variación de V_a en HClO_4 1 N

$V_c = -245 \text{ mV}$; $\nu = 10 \text{ mV/seg}$

$V_a = 1 : 90 \text{ mV}$; $2 : 390 \text{ mV}$; $3 : 470 \text{ mV}$; $4 : 510 \text{ mV}$;
 $5 : 660 \text{ mV}$; $6 : 860 \text{ mV}$; $7 : 960 \text{ mV}$; $8 : 1100 \text{ mV}$

intensidades de corriente al desplazarse anódicamente el límite de barrido.

En el ciclo catódico de vuelta, el primer hecho que se destaca es la aparición del pico A de corriente anódica en la zona de reducción de los óxidos superficiales de Ir. La presencia de este pico ha sido observada y señalada en casi todos los trabajos relacionados con el estudio de la electrooxidación de compuestos orgánicos sencillos, tales como CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; CH_2O y HCOOH sobre metales nobles (Au; Pd; Pt; Ru; Rh) (15, 16, 30, 65-72). La ausencia de este pico en las curvas potenciodinámicas de oxidación del HCOOH sobre Ir señalada en el trabajo (73), se debe, a nuestro modo de ver, a una elección incorrecta de las condiciones experimentales.

Tanto el potencial del pico A, V_A , como su altura dependen del valor del potencial final de barrido. La altura de este pico, en función del crecimiento anódico de V_a , pasa por un valor máximo para V_a comprendido entre 550 y 660 mV. Para potenciales finales anódicamente superiores a 660 mV, la altura del pico A, es decir, I_A , decrece gradualmente desplazándose al mismo tiempo el potencial V_A hacia valores menos anódicos. En los voltamogramas trazados hasta 1100 mV, el pico A normalmente no aparece. Hay que hacer notar, por otro lado, que la reacción de oxidación del metanol en el pico A transcurre a potenciales algo más catódicos que los observados para esta misma reacción de oxidación en el trazado anódico de la curva potenciodinámica. El crecimiento y decrecimiento de la altura del pico A con el potencial final del barrido se debe a la conjunción de dos procesos electródicos diferentes y competitivos, dependientes del potencial del electrodo: oxidación anódica del metanol adsorbido y formación del óxido superficial difícilmente reducible.

IV. 2. INFLUENCIA DEL GRADO DE ACTIVACION SUPERFICIAL DEL ELECTRODO

Las medidas potenciodinámicas con variación

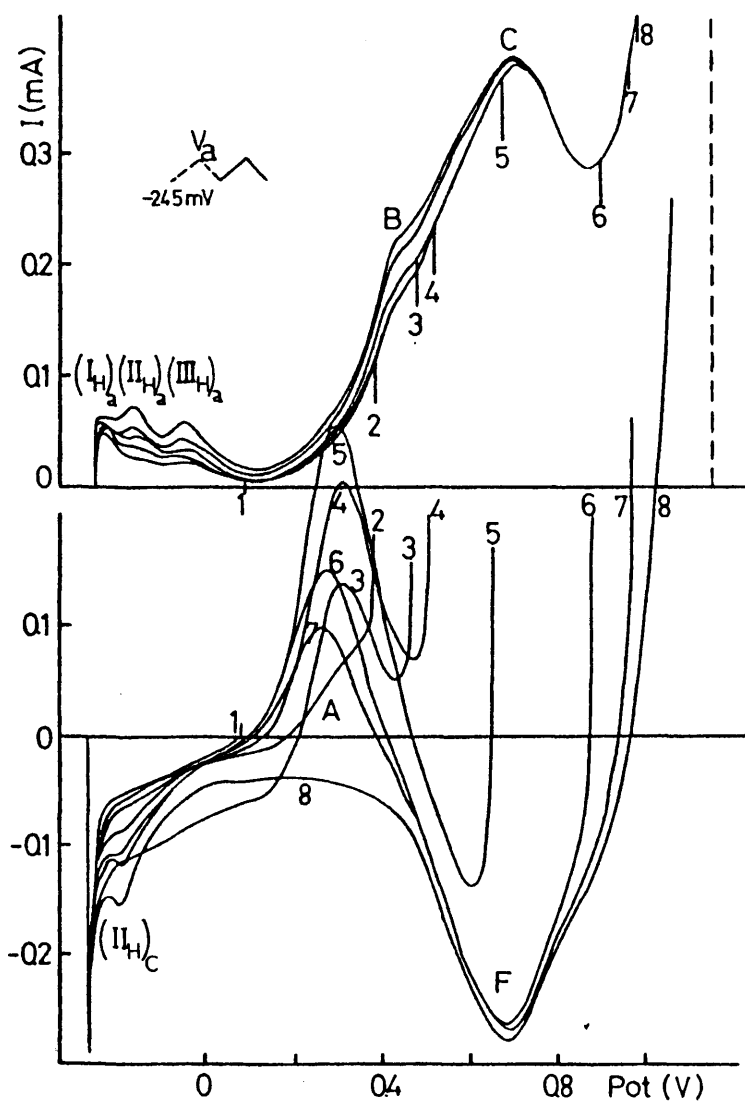


FIGURA 5 Variación de V_a en HClO_4 1N + CH_3OH 1M
 $V_c = -245 \text{ mV}$; $v = 10 \text{ mV/seg}$
 $V_a = 1 : 90 \text{ mV}$; $2 : 390 \text{ mV}$; $3 : 470 \text{ mV}$; $4 : 510 \text{ mV}$
 $5 : 660 \text{ mV}$; $6 : 680 \text{ mV}$; $7 : 960 \text{ mV}$; $8 : 1100 \text{ mV}$

gradual del valor del potencial final de barrido se repitieron sobre un electrodo de Ir llevado previamente a distintos grados de activación superficial.

En la Tabla I están reunidos algunos de los resultados obtenidos para cuatro estados de activación superficial del electrodo, numerados de 1 a 4, siendo

Q_a = carga eléctrica anódica, calculada entre 115 y V_a mV en la solución de fondo

Q_c = carga eléctrica catódica, calculada entre V_a y 115 mV en la solución de fondo

Q_A = carga eléctrica asociada al pico A

$$\Delta Q_a = (Q_a)_M - Q_a$$

$$\Delta Q_c = (Q_c)_M - Q_c$$

en donde $(Q_a)_M$ y $(Q_c)_M$ son los valores de carga eléctrica obtenidos de las curvas $I(V)$ trazadas en metanol en condiciones idénticas a las de la solución de fondo.

Comparando los datos expuestos en la Tabla I se puede afirmar, de modo general, que el aumento del grado de activación del electrodo (definido este por la magnitud Q_a) incrementa los valores de las cargas asociadas a la oxidación de metanol, esto es ΔQ_a , ΔQ_c y Q_A .

Al calcular la diferencia entre las cargas eléctricas en metanol y en la solución de fondo, de la forma antes señalada, se admite que la capa de óxido superficial no se modifica de modo notable en presencia de metanol, en las presentes condiciones experimentales.

La influencia del grado de activación superficial del electrodo sobre la reacción de oxidación del metanol, no puede considerarse exclusivamente desde un punto de vista cuantitativo. Existen otros factores, posiblemente relacionados con fenómenos más complejos, como composición, estructura y envejecimiento de la capa superficial del electrodo, que modifican la actividad electroquímica de la superficie electródica y cuya influencia se detecta para electrodos con desarrollos superficiales bajos

TABLA I

Potenciales de barrido anódico, V_a para distintos estados superficiales del electrodo de Ir

| V_a (mV) | Q_a (mC) | ΔQ_a (mC) | Q_c (mC) | ΔQ_c (mC) | Q_A (mC) | $\Delta Q_a/Q_a$ | grado de activación |
|---------------|---------------|----------------------|---------------|----------------------|---------------|------------------|------------------------|
| 510 | 1.20 | 1.20 | 0.84 | - | 4.08 | 1 | 1 |
| | 1.20 | 0.78 | 0.84 | - | 1.92 | 0.65 | 2 |
| | 1.26 | 1.80 | 1.20 | - | 4.38 | 1.43 | 3 |
| | 2.52 | 5.40 | 2.64 | -1.68 | 11.68 | 2.14 | 4 |
| 660 | 1.86 | 3.06 | 1.80 | - | 4.92 | 1.64 | 1 |
| | 2.52 | 2.04 | 2.04 | -1.68 | 2.64 | 0.81 | 2 |
| | 4.38 | 3.18 | 4.08 | -2.82 | 4.86 | 0.73 | 3 |
| | 7.56 | 10.56 | 7.56 | -1.68 | 12.72 | 1.40 | 4 |
| 860 | 3.96 | 4.50 | 3.60 | -2.04 | 1.92 | 1.14 | 1 |
| | 5.94 | 3.18 | 5.16 | -2.16 | 0.96 | 0.53 | 2 |
| | 11.04 | 4.56 | 10.38 | -3.30 | 2.22 | 0.41 | 3 |
| | 18.36 | 12.72 | 17.28 | -6.18 | 6.72 | 0.7 | 4 |
| 960 | 4.80 | 5.88 | 4.20 | -2.16 | 0.96 | 1.2 | 1 |
| | 6.84 | 4.2 | 6.12 | -1.56 | 0.12 | 0.6 | 2 |
| | 12.78 | 5.94 | 12.00 | -3.90 | 14.40 | 0.46 | 3 |
| | 21.48 | 16.08 | 21.12 | -8.64 | 4.08 | 0.75 | 4 |
| 1100 | 6.84 | 11.28 | 5.88 | -1.32 | -- | 1.65 | 1 |
| | 9.48 | 8.28 | 7.80 | -1.20 | -- | 0.87 | 2 |
| | 17.34 | 12.36 | 14.82 | -4.50 | -- | 0.73 | 3 |
| | 28.86 | 29.46 | 27.60 | -14.88 | -- | 1.02 | 4 |

Electrodo de Ir en HClO_4 1N + CH_3OH 1M

Area electrodo = 3.54 cm^2

Velocidad de barrido = 10 mV/seg. , $V_c = -245 \text{ mV}$

y poco diferenciados entre sí (ejemplo: estados 1 y 2 de la Tabla I).

Para los distintos estados superficiales estudiados, la relación entre las cantidades ΔQ_a , ΔQ_c y V_a es colineal, las rectas presentan un cambio de pendientes para un límite anódico de potencial igual o superior a 960mV, a partir del cual, el incremento de las cargas asociadas a la reacción del metanol es más pronunciada. La influencia del potencial V_a es tanto más marcada cuanto mayor es el grado de activación superficial del electrodo.

V. CURVAS POTENCIODINAMICAS CON
VARIACION DEL LIMITE CATODICO
DE POTENCIAL, V_c

V. 1. BARRIDOS SIMPLES

Se trazaron las curvas $I(V)$ variando gradualmente el límite catódico de potencial en orden decreciente de potencial anódico, desde 300 mV a -245 mV. Las medidas se iniciaron en la solución de fondo por barridos simples de potencial, después de retener el electrodo al potencial V_C durante dos minutos, agitando durante este tiempo la solución mediante borboteo de nitrógeno, para así eliminar en lo posible las variaciones locales de pH, que pueden no ser despreciables para polarizaciones en zona de hidrógeno; es decir a potenciales catódicos superiores a -100 mV.

En la figura 6 está representada la serie de curvas trazadas en la solución de fondo con velocidad de barrido de 10 mV/seg y con un límite anódico de barrido de 1100 mV. En el trazado anódico las diferencias entre los barridos potenciodinámicos se acusan en las zonas señaladas con I y III en la figura 6, es decir, donde se inicia la formación de la capa de óxidos superficiales sobre el electrodo de Ir y en la zona de pasivación, anterior a la formación de oxígeno molecular y desprendimiento del mismo.

El incremento de la intensidad de oxidación que se observa en estas zonas de la curva potenciodinámica para potenciales iniciales más catódicos, se atribuye según (9) a una reducción más completa del óxido superficial $IrO_2 \cdot nH_2O$. Este óxido difícilmente se puede reducir en un sólo barrido catódico y menos aún, si el potencial inicial de este barrido es tal, que no está en el rango de potenciales pertenecientes a la zona de hidrógeno.

La forma de operar en las medidas hechas en solución de CH_3OH 1M + $HClO_4$ 1N está esquematizada en la figura 7. El barrido potenciodinámico se inicia en cada ciclo a -245 mV en la solución de fondo, hasta el potencial V_C , manteniendo el electrodo a ese potencial duran

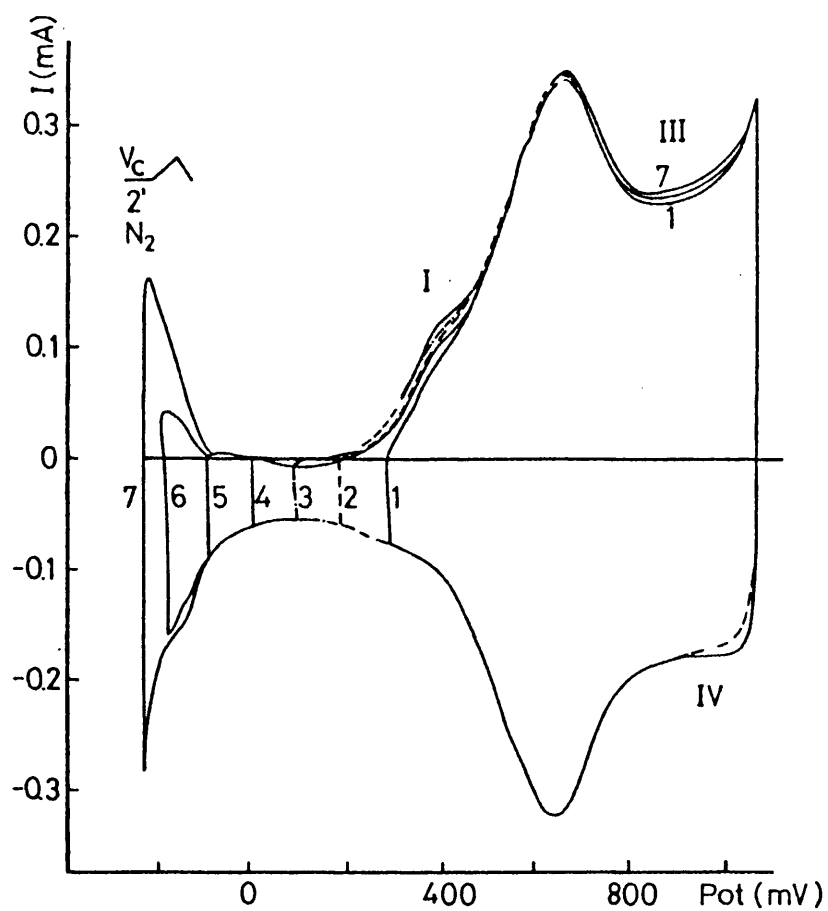


FIGURA 6 Variación de V_c en $HClO_4$ 1N
 $V_a = 1100$ mV ; $v = 10$ mV/seg.
 $V_c = 1 : 300$ mV ; $2 : 200$ mV ; $3 : 100$ mV ;
 $4 : 0$ mV ; $5 : -100$ mV ; $6 : -200$ mV ; $7 : -245$ mV

te dos minutos con borboteo de nitrógeno. A continuación se cambia rápidamente la solución de fondo por la que contiene metanol, que ha sido previamente desaireada, cuidando de no abrir el circuito eléctrico, se sigue manteniendo el electrodo a V_c durante un minuto más y se trazan tres barridos seguidos a 10 mV/seg. En el momento de efectuarse el cambio de solución, se observa una corriente catódica instantánea, que rápidamente decae a cero. Entre cada medida fueron intercalados barridos completos en la solución de fondo, es decir, entre -245 y 1100 mV, hasta lograr una recuperación de la superficie electródica. Con este modo de proceder se persigue eliminar la influencia que pudieran tener las medidas anteriores y lograr un estado superficial de electrodo lo más reproducible posible.

En presencia de metanol la serie de medidas fue realizada para dos potenciales anódicos finales, 860 y 1100 mV, con el fin de observar la influencia de la variación del límite catódico de barrido sobre la curva potenciodinámica completa, o sea, hasta la zona de desprendimiento de oxígeno, como también, sobre el máximo anódico A del ciclo catódico.

Las curvas obtenidas en cada caso para el segundo barrido consecutivo están representadas en las figuras 7 y 8. En ambas figuras se observa que con el desplazamiento catódico del potencial inicial de barrido, se produce un crecimiento de las intensidades de corriente, preferentemente en la zona de potenciales de formación de los óxidos superficiales I y II del electrodo de Ir en la solución de fondo,

En cuanto al ciclo catódico de barrido, al disminuir el potencial V_c , para $V_a = 860$ mV se produce un aumento en la intensidad de corriente del pico de reducción, y una disminución en la altura del pico anódico A. Este hecho no se produce en los barridos hasta $V_a = 1100$ mV, sino que se presenta como una disminución de la intensidad de corriente de la d. c. e. catódica.

En la Tabla II están reunidos los valores de las

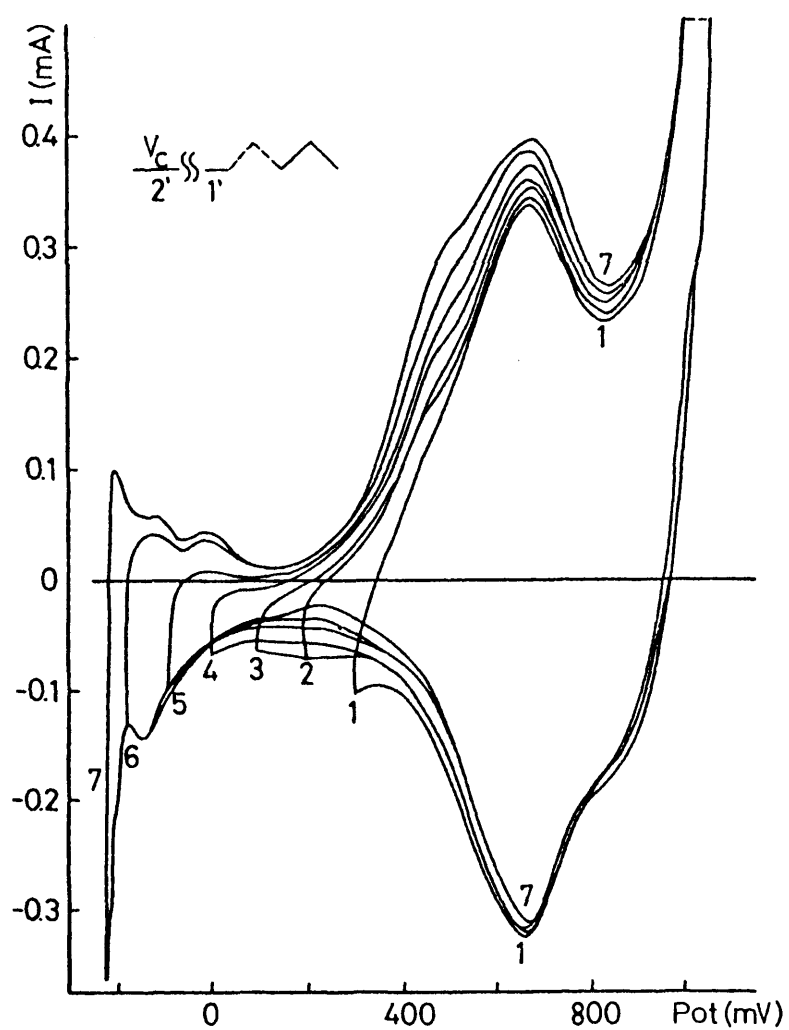


FIGURA 7 Variación de V_c en $HClO_4$ 1N + CH_3OH 1M
 $V_a = 1100$ mV ; $v = 10$ mV/seg
 $V_c = 1 : 300$ mV ; 2 : 200 mV ; 3: 100 mV ; 4 : 0 mV
 5 : -100 mV ; 6 : -200 mV ; 7 -245 mV

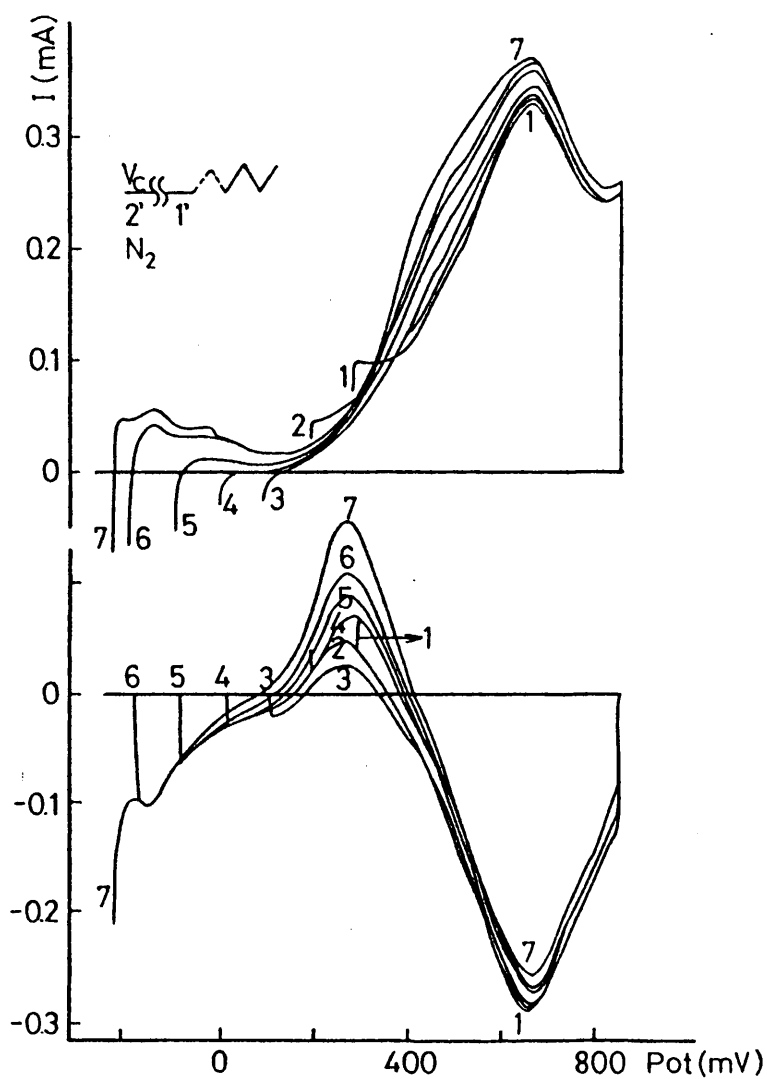


FIGURA 8 Variación de V_c en $HClO_4$ 1N + CH_3OH 1M
 $V_a = 860$ mV ; $v = 10$ mV/seg
 $V_c = 1 : 300$ mV ; $2 : 200$ mV ; $3 : 100$ mV ; $4 : 0$ mV
 $5 : -100$ mV ; $6 : -200$ mV ; $7 : -245$ mV

cargas eléctricas asociadas a estos procesos electroquímicos calculadas para los segundos barridos potenciodinámicos, siendo:

- $(Q_H)_a$: carga eléctrica de desorción de hidrógeno, calculada entre V_c y 115 mV
- Q_a : carga eléctrica anódica, calculada entre V_c y 860 mV, o 115 y 860 mV si V_c 115 mV
- Q_c : carga eléctrica catódica, calculada entre V_a y V_c , o V_a y 115 mV si V_c 115 mV
- $(Q_H)_c$: carga eléctrica de adsorción de hidrógeno, calculada entre 115 mV y V_c
- Q_A : carga eléctrica asociada al máximo anódico del ciclo catódico

Del conjunto de estos valores se observa que el desplazamiento catódico del potencial inicial de barrido produce un incremento en las cargas eléctricas anódicas y una disminución, aunque menos importante, de las cargas eléctricas asociadas al proceso de reducción.

Como se comprueba, el efecto del potencial inicial sobre la reacción de metanol es mayor al observado en la solución de fondo, aunque en los dos casos el origen de este efecto sea el mismo; proviene, como lo hemos indicado más arriba, de una reducción catódica incompleta de la capa de óxido superficial. La presencia de este óxido no-reducido afecta, dada la zona de potenciales, al transcurso de la reacción anódica que culmina en el pico A. Cuando la reducción de la superficie electroquímica es más completa, o sea, cuando el barrido se prolonga catódicamente, crece la intensidad en el pico A y disminuye la altura del pico principal de reducción debido a que se incrementa la contribución, al proceso global en ese pico, del componente anódico de reacción.

Las variaciones que se detectan en el trazado anódico del voltamograma pueden deberse a causas más complejas. Sin menospreciar el efecto del óxido no-reducido, cabe la posibilidad de que a potencia

TABLA II

Variación del potencial inicial de barrido, V_c .

| V_c (mV) | $(Q_H)_a$ (mC) | Q_a (mC) | Q_c (mC) | $(Q_H)_c$ (mC) | Q_A (mC) | condiciones |
|---------------|-------------------|---------------|---------------|-------------------|---------------|-------------|
| 300 | ---- | 11.40 | 15.24 | ---- | ---- | 1 |
| | ---- | 11.16 | 12.72 | ---- | ---- | 2 |
| | ---- | 12.66 | 8.46 | ---- | 0.114 | 3 |
| 200 | ---- | 11.64 | 16.44 | ---- | ---- | 1 |
| | ---- | 12.30 | 12.90 | ---- | ---- | 2 |
| | ---- | 13.62 | 8.58 | ---- | 0.54 | 3 |
| 100 | ---- | 11.64 | 16.74 | 0.16 | ---- | 1 |
| | ---- | 13.02 | 13.32 | 0.30 | ---- | 2 |
| | ---- | 14.04 | 8.64 | ---- | 0.24 | 3 |
| 0.0 | ---- | 11.58 | 16.20 | 0.72 | ---- | 1 |
| | ---- | 13.98 | 13.08 | 0.60 | ---- | 2 |
| | ---- | 14.40 | 8.16 | 0.24 | 0.90 | 3 |
| -100 | ---- | 11.52 | 16.14 | 1.74 | ---- | 1 |
| | ---- | 14.88 | 12.96 | 1.26 | ---- | 2 |
| | 0.15 | 15.06 | 7.62 | 0.60 | 1.26 | 3 |
| -200 | 0.42 | 11.94 | 16.56 | 2.82 | ---- | 1 |
| | 0.96 | 15.66 | 11.88 | 2.64 | ---- | 2 |
| | 0.78 | 15.60 | 7.50 | 1.38 | 1.62 | 3 |
| -245 | 1.20 | 12.12 | 15.78 | 3.54 | ---- | 1 |
| | 1.68 | 16.62 | 11.64 | 3.60 | ---- | 2 |
| | 1.20 | 16.14 | 7.08 | 1.80 | 2.58 | 3 |

Condiciones: velocidad de barrido=10mV/seg, electrodo de Ir en
 1. - $HClO_4$ 1N, límite anódico de barrido= 1100mV
 2. - CH_3OH 1M + $HClO_4$ 1N, límite anódico de barrido= 1100mV
 3. - CH_3OH 1M + $HClO_4$ 1N, límite anódico de barrido = 860mV
 área del electrodo: 3,54 cm²

les catódicos el metanol se adsorba sobre el electrodo dando lugar a la formación de especies intermedias, capaces de oxidarse posteriormente a potenciales anódicos. En ese caso, la variación de las cargas anódicas consumidas en la reacción del metanol dependerá de los procesos electródicos en zona de hidrógeno. Las áreas de hidrógeno en las curvas $I(V)$ trazadas a baja velocidad, como en el caso presente, se reproducen mal, sobre todo las áreas anódicas, lo que impide la deducción de cualquier tipo de relación numérica entre las cargas en zonas de hidrógeno y oxígeno.

V. 2. INFLUENCIA DEL NUMERO DE BARRIDOS CONSECUTIVOS

Si para cada valor de V_c se trazan varios barridos seguidos se observa, en todos los casos, un decrecimiento continuo de las áreas anódicas y catódicas de los voltamogramas.

Este decrecimiento es más rápido en los barridos realizados a potenciales iniciales menos catódicos y podría estar relacionado con el fenómeno de desactivación superficial del electrodo de Ir observado también en la solución de fondo, aunque para un número mayor de ciclos de potencial (9, 64).

Para los barridos de potencial aplicados entre -245 y 860 mV las diferencias en las áreas de oxidación y reducción se hacen notar sólo después de un número importante de barridos continuos, como se observa en los voltamogramas de la figura 9, que corresponden a un total de 50 ciclos. Se produce un aumento del área anódica de hidrógeno y de la altura del pico A, con el consiguiente decrecimiento del área de adsorción de hidrógeno.

Si los ciclos de barrido se realizan entre los límites de potenciales de 340 y 860 mV, dejando por lo tanto "fuera" los potenciales de zona de hidrógeno, se consiguen los voltamogramas de la figura 10, que muestran un decrecimiento continuo de las intensidades en todas las zonas anódicas, comprendida la reacción en el pico A. Al aumentar el nú -

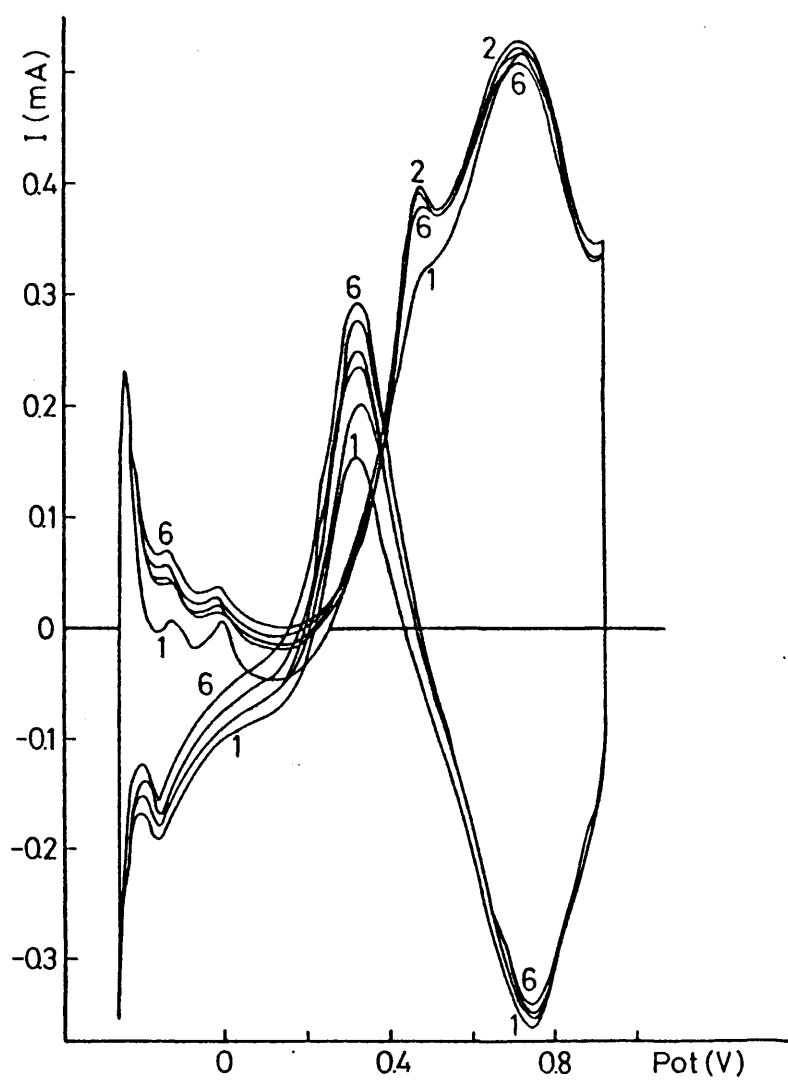


FIGURA 9 Barridos potenciodinámicos consecutivos entre -245 y 860 mV
 medio: HClO_4 1N + CH_3OH 1M ; $v = 10$ mV/seg
 barrido nº 1 : 1 ; 2 : 2 ; 3 : 5 ; 4 : 8 ; 5 : 17 ; 6 : 27

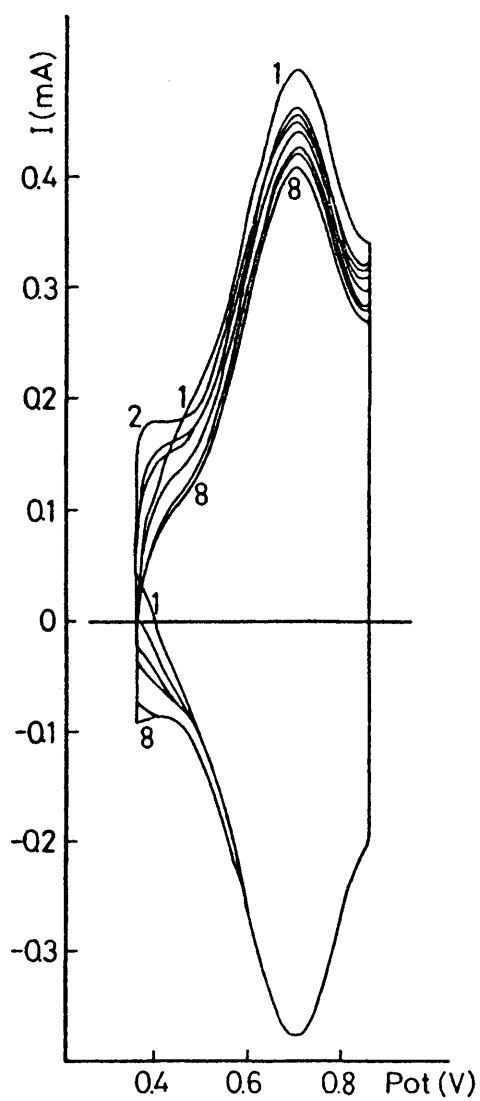


FIGURA 10 Barridos potenciodinámicos consecutivos entre 340 y 860 mV
 medio: HClO_4 1N + CH_3OH 1M; $v = 10 \text{ mV/seg}$
 barrido nº 1: 1 ; 2: 2 ; 3: 3 ; 4: 6 ; 5: 18 ; 6: 22 ;
 7: 27 ; 8: 50

mero de ciclos de potencial, las diferencias entre los barridos subsiguientes se hacen menores, es decir, hay una diferencia menor entre los ciclos 49 y 50 que entre el 1º y el 2º, por ejemplo.

El hecho de que las zonas de reducción del óxido superficial se conserven bien durante la aplicación de los ciclos de barrido, demuestra que no ha habido una desactivación superficial importante del electrodo. Se ha visto, que para mantener la reactividad del electrodo frente a la reacción de oxidación del metanol en condiciones de barridos cíclicos, es necesario que estos barridos abarquen en su recorrido las zonas de potenciales de hidrógeno, hecho este que pone de manifiesto la dependencia de la reacción del metanol de la cinética de los procesos redox del propio electrodo.

44

VI VARIACION DE LAS CURVAS $I(V)$
CON LA VELOCIDAD DE BARRIDO

VI. 1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se trazaron las curvas potenciodinámicas en el electrolito de fondo y en metanol 1M, entre -245 y 860 mV a velocidades comprendidas entre 1 y 100 mV/seg, para distintos estados de activación superficial del electrodo. Para uno de estos estados superficiales fueron trazadas además las curvas $I(V)$ a velocidades de variación de potencial mayores (100 mV/seg a 10 V/seg).

Como expresión del grado de activación superficial del electrodo se eligió la carga anódica asociada al proceso electródico entre 115 y 860 mV en la solución de fondo y a velocidad de barrido de 10 mV/seg. Expresados de este modo, los distintos grados de activación superficial del electrodo examinados en este apartado variaban entre 2,5 y 30,7 mC.

Debido a que los barridos de potencial a velocidades bajas en presencia de metanol alteran el estado de activación superficial del electrodo, las medidas fueron iniciadas por los barridos a velocidades más altas, lográndose de esta forma mantener, para cada serie de medidas, una superficie electródica estable. Los cálculos fueron hechos sobre el segundo barrido consecutivo.

VI. 2. VARIACION DEL ASPECTO GENERAL DE LA CURVA $I(V)$ CON LA VELOCIDAD DE BARRIDO

Al variar la velocidad de barrido se observan ciertas modificaciones en la forma de la curva potenciodinámica, tanto en el trazado anódico como catódico del ciclo. En la figura 11 se muestran curvas $I(V)$ trazadas a 10 , 10^{-1} y 10^{-3} V/seg en la solución de fondo y en la de metanol 1M.

Las zonas de desorción de hidrógeno van dismi

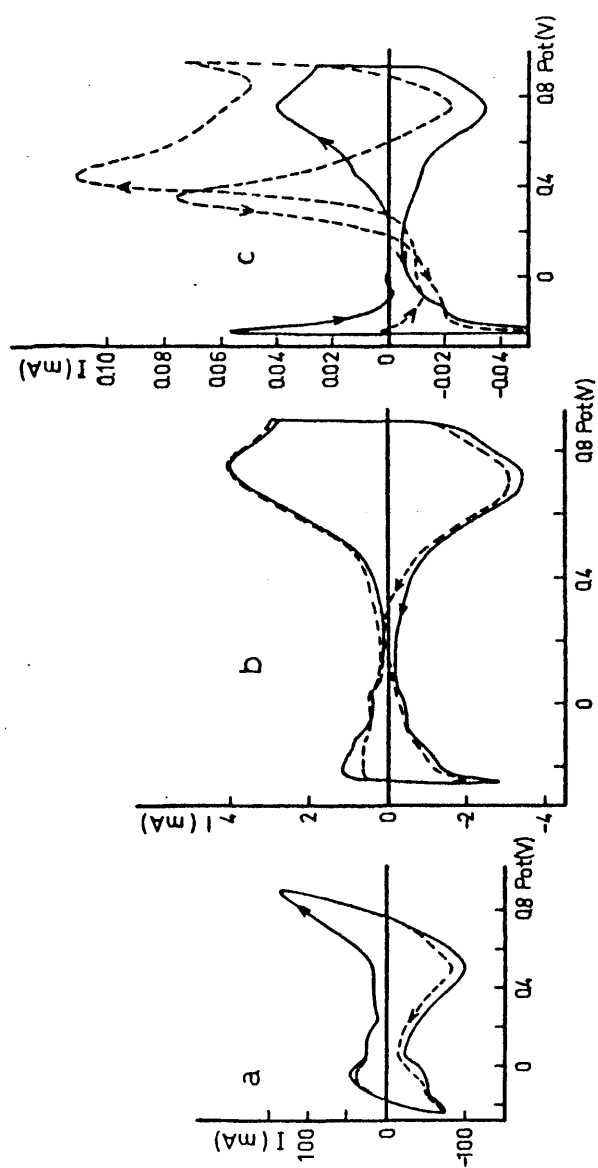


FIGURA 11 Influencia de la velocidad de barrido en la curva I(V)

$V_c = -245 \text{ mV}$; $V_a = 860 \text{ mV}$; (—) HClO_4 1N ; (---) HClO_4 1N + CH_3OH 1M

a: $v = 10 \text{ V/seg}$; b: $v = 100 \text{ mV/seg}$; c: $v = 1 \text{ mV/seg}$

nuyendo junto con la velocidad de barrido. A velocidades muy bajas (1mV/s) la intensidad de corriente neta entre -245 y 115 mV es catódica casi en to do el rango de potenciales mencionado. Este hecho hace evidente la existencia en esta zona de potenciales de una reacción catódica o de una adsorción importante de metanol, la cual produce una disminución de la cantidad de hi drógeno adsorbido sobre la superficie del electrodo.

En la zona de oxidación anódica del electrodo de Ir se produce un desplazamiento de picos. A $v = 100$ mV/seg sólo se observa el pico principal (C), y a medida que disminuye la velocidad de barrido va apareciendo el pico (B) (menos anódico). La reacción de oxidación del metanol a bajas velocidades de barrido se desplaza hacia potenciales menos anódicos, aumentando la altura del pico B y disminuyendo la del pico C.

En cuanto a las zonas de reducción, se produce una disminución de la intensidad de corriente catódica al bajar la velocidad de barrido. A medida que esta velocidad aumenta, la curva catódica tiende a recuperar la forma original en la solución de fondo.

Al invertir el sentido del barrido potenciodinámico e iniciar el recorrido catódico ocurren simultáneamente dos procesos electródicos de signo opuesto. Uno es la oxidación anódica de metanol y el otro es la reducción catódica del óxido superficial, resultando más favorecido el primer proceso a velocidades bajas. La corriente resultante de la superposición de ambos procesos puede llegar a ser anódica en toda la zona de potenciales. Se puede suponer, además, que una fracción de la capa de óxido superficial ha sido reducida directamente por el metanol en el transcurso del ciclo anódico, lo que en parte explicaría el crecimiento de la altura del pico A y el hecho de coincidir prácticamente los valores de los potenciales de los picos B y A cuando se emplean velocidades de barrido bajas.

La presencia del pico A influye sobre la exten sión de la zona de adsorción de hidrógeno. El área de esta zona depende del

rango de potenciales que delimita la anchura del pico A y por esta razón, las cargas eléctricas asociadas a la adsorción de hidrógeno tienden a disminuir a medida que la velocidad es más pequeña.

VI.3. CURVAS DE TAFEL

De los voltamogramas trazados con valores de velocidad comprendidos entre 1 y 10 mV/seg se determinan las pendientes de Tafel para el proceso anódico entre 200 y 400 mV aproximadamente. Las rectas $\log i$ vs. V presentan cambio de pendiente a un valor de potencial que parece depender de la velocidad de barrido. Los valores de las pendientes de Tafel se separan en dos grupos según el intervalo de velocidades utilizado: $5 \text{ mV/seg} \leq v < 10 \text{ mV/seg}$. Así, se obtiene para $v \leq 5 \text{ mV/seg}$ valores de $b_1 = 30 \text{ mV}$ y $b_2 = 76 \text{ mV}$ para los dos trazos de la recta. Para $v > 5 \text{ mV/seg}$ los valores de las pendientes están comprendidos entre 110 y 170 mV. De acuerdo con esto la velocidad de barrido influye sobre el mecanismo del proceso anódico que transcurre en la región de potenciales anteriores al primer pico de oxidación.

En la zona de potenciales cercana al pico A, los valores de las pendientes pasan de 90 mV a 110 mV aproximadamente, al sobrepasar la velocidad de 5 mV/seg.

De acuerdo con la bibliografía, los valores de las pendientes de Tafel para la reacción de oxidación del metanol en condiciones estacionarias sobre distintos metales nobles, son bastante diferentes. Burke y Murphy(71) para un electrodo de RuO_2 en H_2SO_4 0.1M entre 0.9 y 1.5 V(ENH) encuentran pendientes entre 105 y 160 mV dependientes de la concentración de metanol. Sidheswaran e Hira Lal (74) para el metanol quimiadsorbido sobre Pt en H_2SO_4 0.5M obtienen valores de $b = 80 \text{ mV}$ dentro del rango de potenciales de 500 - 600 mV(ENH). Bagotzky y otros (75) dan un valor de b entre 110 - 120 mV para el electrodo de Ir en CH_3OH 10M + H_2SO_4 1N entre 0.5 y 1V.

VI. 4. VARIACION DE LAS INTENSIDADES DE CORRIENTE DE LOS PICOS

La intensidad de corriente del pico anódico señalado como B en la curva general (fig. 3) varía en función de la velocidad de barrido de un modo complejo, cual lo muestra la relación expuesta en la figura 12. Las curvas I vs. v han sido obtenidas para distintos grados de activación superficial del electrodo de Ir, señalados en la figura 12 con números crecientes. Para electrodos con un grado de activación pequeño, este pico anódico no aparece; para electrodos con grado de activación mayor sólo aparece netamente señalado a velocidades de barrido bajas. Para velocidades de barrido entre 1 y 20 mV/seg la relación I vs. v es aproximadamente lineal, salvo una excepción, la curva 8.

Los interceptos de estas curvas ($I_p (v = 0)$) no coinciden, siendo en todos los casos superiores a cero. El valor de ($I_p (v=0)$) oscila entre 0.6 y 2.4mA, y no guarda una relación determinada con el grado de activación superficial.

Las curvas de la figura 12 muestran una inhibición creciente del proceso en el pico B al ir aumentando la velocidad de barrido, relacionada, posiblemente, con efectos de cinética lenta.

En la solución de fondo, dentro del rango de bajas velocidades, la I_p^I es directamente proporcional a la velocidad de barrido. También aquí, la lectura de I_p se hace mas difícil a medida que aumenta la velocidad de barrido, debido al desplazamiento anódico del pico, que llega a confundirse con el pico anódico principal.

Se puede considerar, que de un modo general la actividad superficial del electrodo conduce a un incremento en la intensidad de corriente del pico B, aunque la relación entre ambas variables dista mucho de ser simple y directa, lo cual indica que el proceso en el pico B es sometido a la influencia de ciertos factores que se escapan al control de la

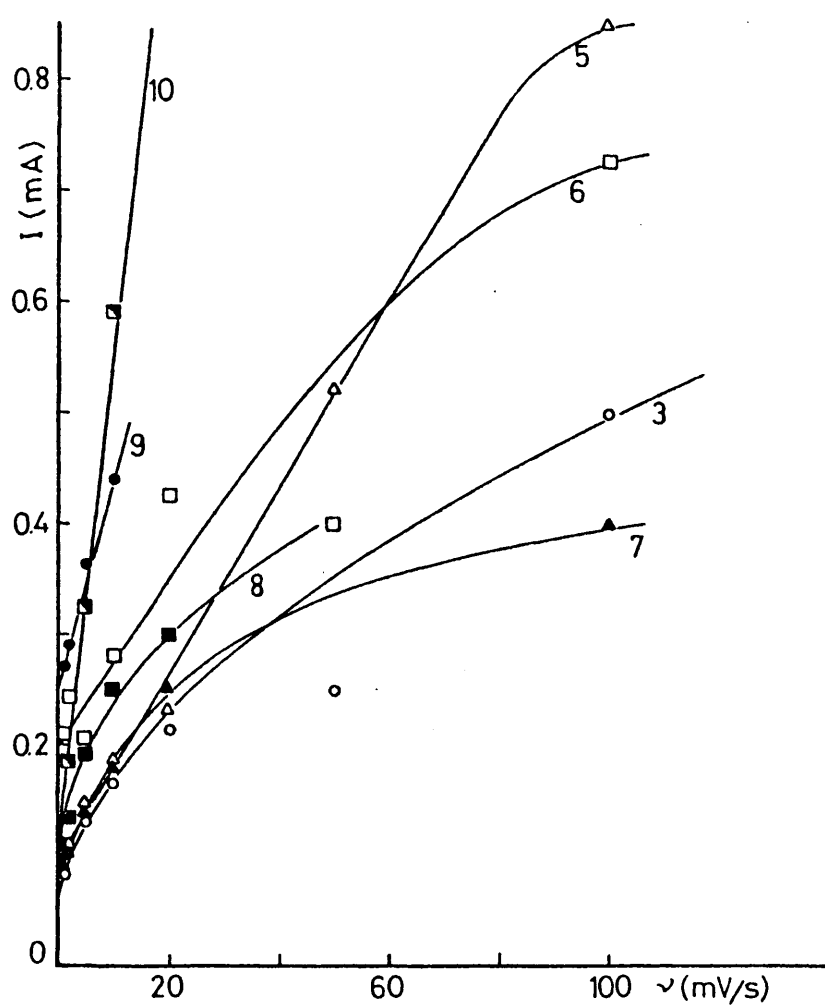


FIGURA 12 Influencia de la velocidad de barrido sobre la altura del pico B
distintos estados de activación superficial del electrodo en
numeración creciente; medio: HClO_4 1N + CH_3OH 1M;
 $V_c = -245$ mV ; $V_a = 860$ mV

técnica electroquímica de medida. Ciertamente, la reacción del metanol en el pico B estará fuertemente influenciada por la aparición de las primeras especies superficiales oxigenadas, que poseen, al iniciarse su formación, una alta reactividad tanto química como electroquímica.

La composición y características de estas primeras capas oxigenadas depende (9), entre otras cosas, del grado de activación superficial y de los tratamientos aplicados con anterioridad al electrodo.

Para el pico anódico C de la curva $I(V)$ (véase fig. 3), se obtiene una relación lineal entre I_p^C y ν para todo el rango de velocidades de barrido estudiado. En la figura 13 están representadas las rectas obtenidas para todos los estados de activación superficial considerados. Todas las rectas pasan por el origen de coordenadas y ofrecen una pendiente $dI_p^C/d\nu$, equivalente en este caso a una pseudo-capacidad de adsorción, creciente con el grado de activación superficial del electrodo. Así, la reacción electródica del metanol en el pico C está determinada por la concentración superficial del reactante orgánico adsorbido.

De acuerdo con la teoría del método potenciodinámico (57) la relación entre I_p y ν para un proceso de transferencia electrónica irreversible acoplado a la adsorción del reactante, está descrita por:

$$I_p = q(1 - \theta_p) \frac{\beta RT}{F} \nu \quad (6.1)$$

en donde

β : coeficiente de transferencia electrónica

θ_p : recubrimiento superficial del reactante en el potencial del pico

R, T, F poseen su significado habitual

q : carga eléctrica necesaria para el recubrimiento total de la superficie, equivalente a una monocapa ($\theta_p = 1$)

(Se admite normalmente que $(1 - \theta_p) = 1/e = 0.37$ si la densidad de corriente inicial es despreciable, es decir, $\theta = 0$ a $t = 0$).

La ecuación 6.1 es válida cuando el proceso de adsorción cum

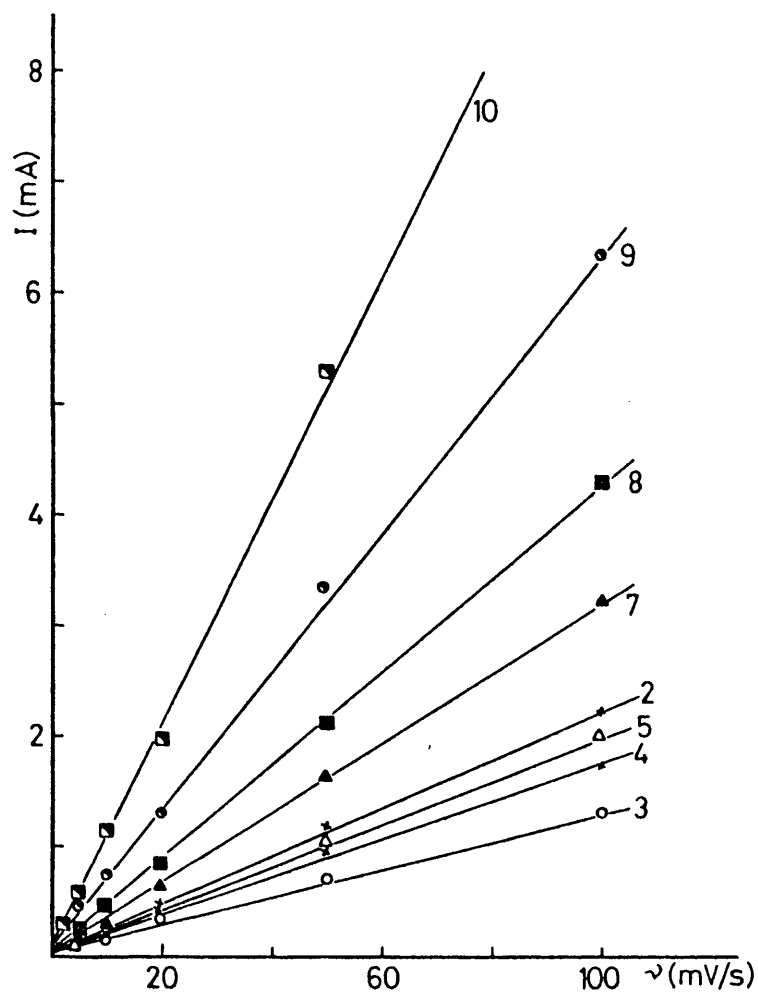


FIGURA 13 Influencia de la velocidad de barrido sobre I_p^C
 distintos estados de activación superficial del electrodo en
 numeración creciente ; medio: HClO_4 1N + CH_3OH 1M ;
 $V_c = -245$ mV ; $V_a = 860$ mV

ple las condiciones de Langmuir. Para reacciones electródicas mas complejas, con desarrollo en varias etapas o cuando la adsorción del reactante se describe por una isoterma de Temkin, la relación matemática entre I_p y v es mucho más compleja. En ese caso, el valor de las pendientes dI_p/dv estará, además, influenciado por las constantes de velocidad de las etapas parciales, anteriores a la etapa determinante, por el factor de heterogeneidad y será también una función compleja del recubrimiento superficial del reactante.

La variación, con la velocidad de barrido del pico de oxidación A del ciclo catódico que aparece inmediatamente después del pico de reducción de la capa de óxido superficial, está representada en la figura 14. Se observa cierta similitud entre estas curvas y las obtenidas para el pico B, siendo en este caso mas importante la influencia de la velocidad de barrido. El complicado trazado de estas curvas demuestra que en la misma zona de potenciales coexisten procesos de distinta naturaleza.

En la Tabla III se encuentran en orden creciente de activación superficial del electrodo, los valores de las pendientes dI_p^C/dv para la solución de fondo y CH_3OH 1M + $HClO_4$ 1N, así como la diferencia entre ambas pendientes, es decir, $\Delta(dI_p^C/dv)$.

TABLA III

Valores de las pendientes $\left[\frac{dI_p^C}{dv}\right]$ para distintos estados superficiales de electrodo

| orden actividad | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | |
|-------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------------|
| (dI_p/dv) | 1.82 | 0.88 | 1.58 | 1.80 | 2.70 | 2.90 | 4.00 | 5.90 | 9.32 | $10^2 C/v$ |
| $HClO_4$ 1N | | | | | | | | | | |
| (dI_p/dv) | 2.23 | 1.30 | 1.75 | 1.98 | 3.40 | 3.20 | 4.30 | 6.35 | 10.20 | $10^2 C/v$ |
| CH_3OH 1M | | | | | | | | | | |
| $\Delta(dI_p/dv)$ | 0.41 | 0.42 | 0.17 | 0.18 | 0.70 | 0.30 | 0.30 | 0.45 | 0.88 | $10^2 C/v$ |

área de electrodo: 3.54 cm^2

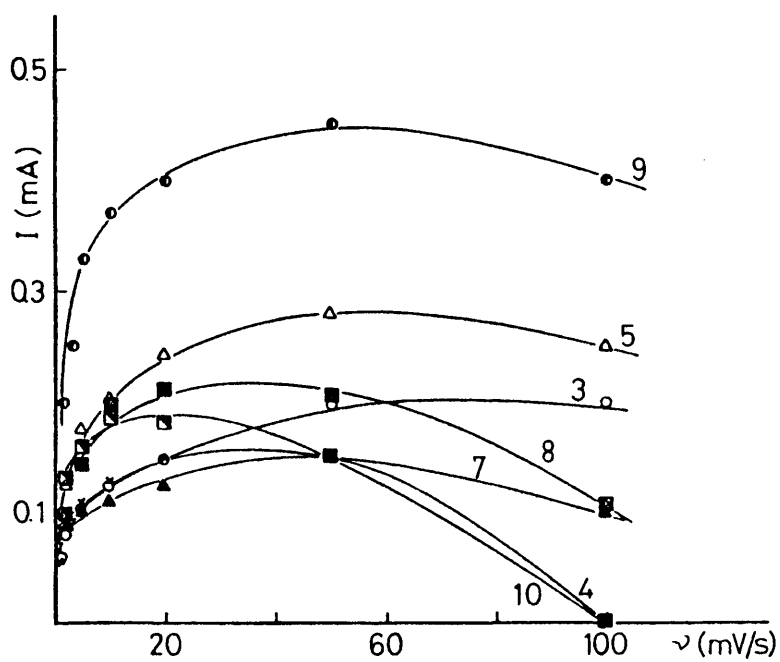


FIGURA 14 Influencia de la velocidad de barrido sobre I_p^A
 Distintos estados de activación superficial del electrodo
 en numeración creciente ; medio: HClO_4 1N + CH_3OH 1M ;
 $V_c = -245$ mV ; $V_a = 860$ mV

VI. 5. VARIACION DE LOS POTENCIALES DE PICO

Los potenciales de los tres picos de corriente relacionados con la oxidación de metanol, V_p^B , V_p^C y V_p^A varían linealmente con el $\log \nu$ (figura 15).

Los procesos electródicos correspondientes a los tres picos deben ser, por lo tanto, considerados como irreversibles. La relación que traduce la dependencia del potencial de pico con $\log \nu$ en ausencia de un control por difusión y cuando la influencia de la corriente inversa es despreciable, se expresa por la siguiente ecuación(57):

$$V_p = \frac{RT}{\beta F} \ln \left(\frac{q \beta F}{k R T} \right) + \frac{RT}{\beta F} \ln \nu \quad (6.2)$$

en donde k es la constante de la velocidad de oxidación referida a $V = 0$.

La escritura simplificada de esta ecuación es análoga a la ecuación de Tafel:

$$V_p = A + b \ln \nu \quad (6.3)$$

en donde b es la pendiente de Tafel.

Como en el caso de la ecuación 6.1, aquí los valores de las constantes A y b dependerán de la complejidad de la cinética del proceso.

Las pendientes de Tafel calculadas de las rectas experimentales de la figura 15 dan los siguientes valores para los tres picos:

$$b_B = 20 \text{ mV}$$

$$b_C = 50 \text{ mV}$$

$$b_A = -55 \text{ mV}$$

El valor, muy bajo de b_B , inferior a $2.3 RT/F$ y $2.3 (2RT/3F)$ señala que las características cinéticas de la reacción en V_p^B

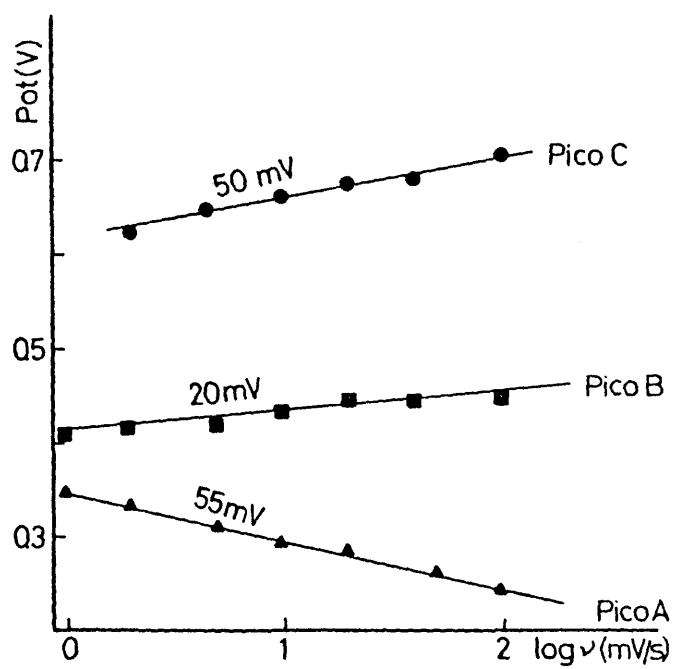


FIGURA 15 Variación de V_p con la velocidad de barrido
 medio: HClO_4 1N + CH_3OH 1M ; $V_c = -245$ mV ;
 $V_a = 860$ mV

no están determinadas por una etapa simple de control por activación. La reacción transcurre más bien por un mecanismo que comporta varias etapas.

Los valores de las pendientes halladas para los picos C y A son similares, aunque de signo opuesto, y se aproximan al valor de la pendiente de Tafel de $2.3RT/F$ consistente con la transferencia directa de dos electrones si $\beta = 0.5$ o de un electrón si $\beta = 1$

VI. 6. INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE BARRIDO SOBRE LA CARGA Q ASOCIADA A LOS PROCESOS ELECTRODICOS

VI. 6. 1 Zona anódica de oxidación (115 \rightarrow 860 mV)

Para cada velocidad de barrido y grado de activación superficial del electrodo se midieron las áreas encerradas por la curva potenciodinámica y la línea base ($i = 0$) entre los límites de potenciales antes señalados. De este modo se obtienen las cargas eléctricas asociadas conjuntamente a los procesos de oxidación en los picos B y C. La separación de las cargas consumidas en cada uno de estos procesos no es factible debido al solapamiento de las áreas.

Se obtiene que al aumentar la velocidad de barrido las cargas $(Q_o)_M$ (es decir, la carga anódica obtenida en presencia de metanol) decrecen primero rápidamente al pasar de 1mV/seg a 10mV/seg y a continuación, entre 10 mV/seg y 100 mV/seg más lentamente. Las cargas correspondientes a la oxidación del electrodo de Ir en la solución de fondo decrecen también de un modo similar, sólo que este decrecimiento es menos importante.

Repetiendo las medidas con el electrodo llevado previamente a distintos grados de activación superficial se observa para todo el rango de velocidades utilizado, que a mayor desarrollo superficial del electrodo corresponde una carga de oxidación de metanol (ΔQ_o) también mayor.

En la figura 16 se representa la variación de $(Q_o)_M$ frente a la carga de oxidación Q_o del electrodo en la solución de fondo, que como ya se indicó anteriormente, expresa el grado de activación superficial alcanzado por el electrodo. Cada recta de la figura 16 corresponde a una velocidad de barrido.

Seleccionando de la figura 16 tres valores de Q_o (3, 7 y 12 mC) que equivalen a tres estados de activación superficial, se obtiene la relación expuesta en la figura 17, que muestra como varía $(Q_o)_M$ con la velocidad de barrido para una carga de óxido superficial constante. Las rectas presentan un cambio de pendientes entre 5 y 10 mV/seg, resultando que a velocidades bajas, inferiores a estos valores, el decrecimiento de $(Q_o)_M$ es mas rápido cuanto mas elevado es el grado de activación superficial, o sea Q_o . Este cambio de pendiente puede significar un cambio en el mecanismo del proceso electródico.

Suponiendo que las cargas Q_o del electrodo son en primera aproximación equiparables al área superficial del mismo, se calculan para los distintos estados de activación la relación $((Q_o)_M/Q_o)$, que expresa la variación de $(Q_o)_M$ por unidad de carga superficial electródica. Que da explícitamente admitido que el óxido superficial no reacciona química ni electroquímicamente con el metanol.

En la figura 18 se representa la variación de $((Q_o)_M/Q_o)$ con Q_o para varias velocidades de barrido. Se observa, que para transiciones cortas (velocidades de barrido igual o mayor a 10 mV/seg) la capa de óxido superficial no se altera, o se altera muy poco durante la reacción de oxidación del metanol. Por el contrario, cuando el tiempo de reacción es más largo (velocidades de barrido bajas) la razón $((Q_o)_M/Q_o)$ se incrementa al disminuir Q_o , tal como lo muestran las curvas de la figura 18. Esto demuestra que el espesor o la composición de la capa de óxido superficial no es, en este último caso, igual en la solución de fondo y en la solución con metanol, modificándose la capa bajo la acción del compuesto orgánico. Por esta razón, unicamente para velocidades de barrido de 10 mV/seg o

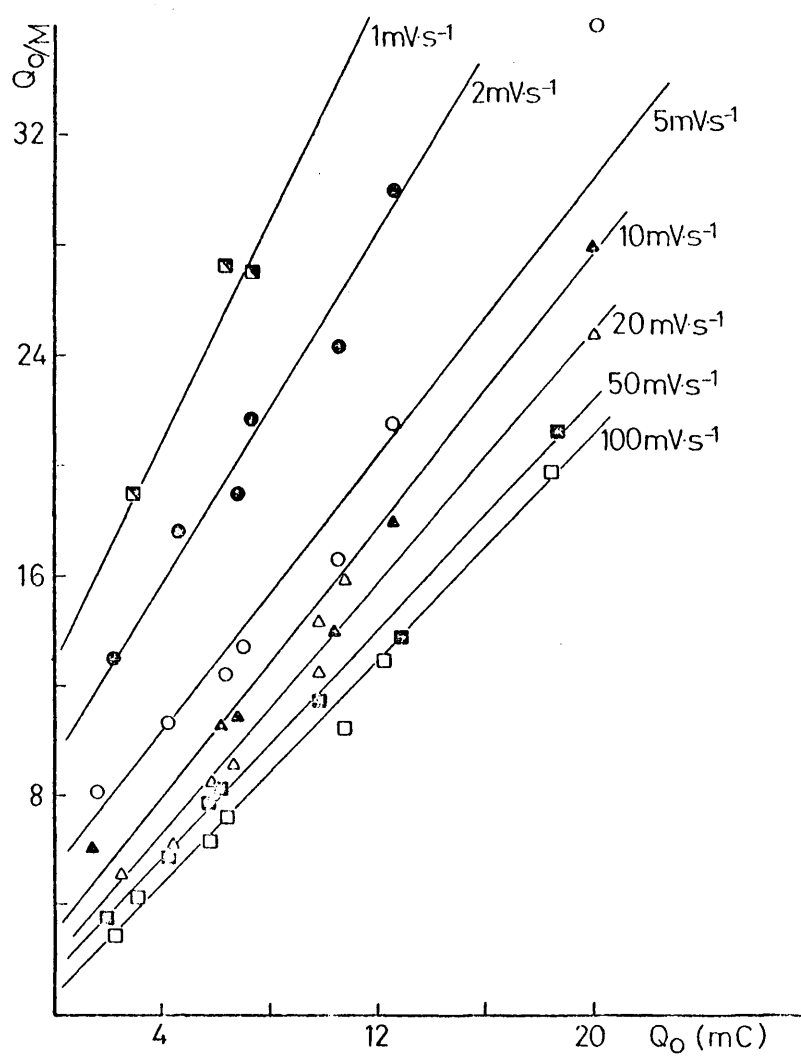


FIGURA 16 Relación entre las cargas de oxidación (115 \rightarrow 860 mV) en la solución de fondo (Q_o) y en HClO_4 1N + CH_3OH 1M (Q_o)_M para distintas velocidades de barrido

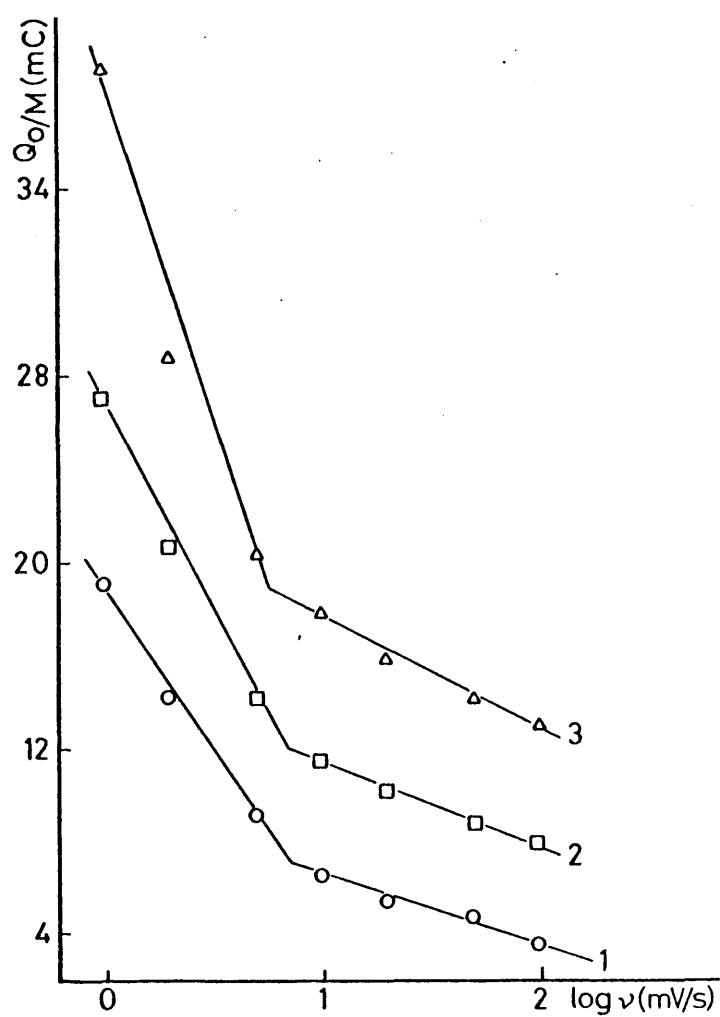


FIGURA 17 Influencia de la velocidad de barrido sobre $(Q_o)_M$ para diferentes estados superficiales del electrodo.

1: $Q_o = 3 \text{ mC}$; 2: $Q_o = 7 \text{ mC}$; 3: $Q_o = 12 \text{ mC}$

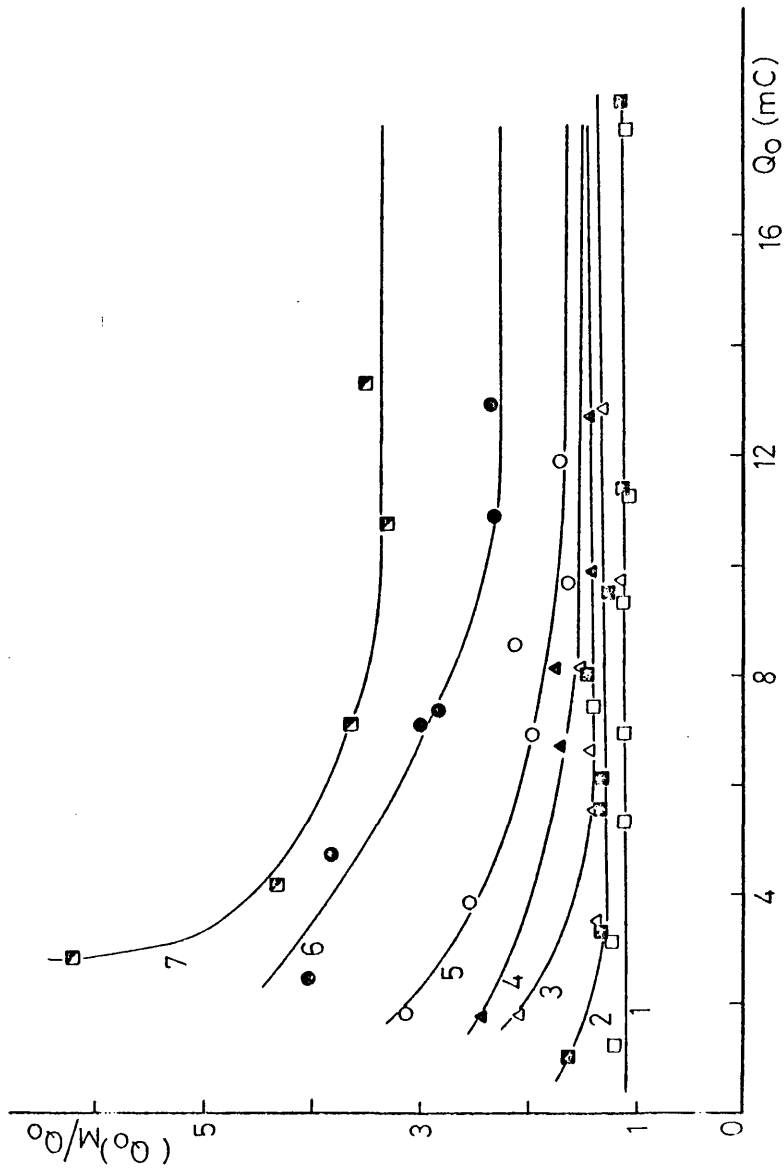


FIGURA 18 Representación de (Q_0M/Q_0) vs. Q_0 para distintas velocidades de barrido
 curva 1: 100 mV/seg ; 2: 50 mV/seg; 3: 20 mV/seg; 4: 10 mV/seg; 5: 5 mV/seg
 6: 2 mV/seg ; 7: 1 mV/seg

superiores y estados de activación no muy bajos, del orden de 10 mC de carga anódica, se puede determinar, sin cometer un error importante, la carga anódica relativa a la oxidación del metanol por simple sustracción de las dos magnitudes:

$$\Delta Q_o = (Q_o)_M - Q_o \quad (6.4)$$

VI.6.2. Zona catódica (860 - 115 mV)

De la zona catódica de los voltamogramas se determina, en primer lugar, la carga de oxidación de metanol asociada al pico anódico A, Q_A . La variación de esta carga eléctrica en función de la velocidad de barrido y del grado de activación del electrodo está representada en la figura 19. Para todos los estados de activación Q_A decrece de modo continuo al aumentar la velocidad de barrido, resultando que la carga eléctrica Q_A tiende a cero para velocidad de barrido de 100 mV/seg.

Dentro de este rango de velocidades el valor de las cargas Q_A no parece depender, en forma directa, del grado de activación superficial del electrodo, ni tampoco de la magnitud de las cargas $(Q_o)_M$ del ciclo anódico del proceso.

Estos hechos confirman la idea expuesta anteriormente, según la cual las cantidades Q_A no se refieren exclusivamente a la reacción de oxidación del metanol, sino que son el resultado de varios procesos simultáneos que se superponen en la misma zona de potenciales.

En lo que respecta a la reducción de la capa de óxido superficial, se observa de los datos expuestos en la Tabla IV que la fracción de óxido consumido, definida por la razón $\Delta Q_r/Q_r$, en donde Q_r representa la carga eléctrica utilizada en la reducción del óxido superficial (860 - 115 mV) en el electrolito de fondo, depende de la velocidad de barrido y del grado de activación del electrodo. Esta dependencia es análoga a la hallada para la zona anódica de la curva de barrido.

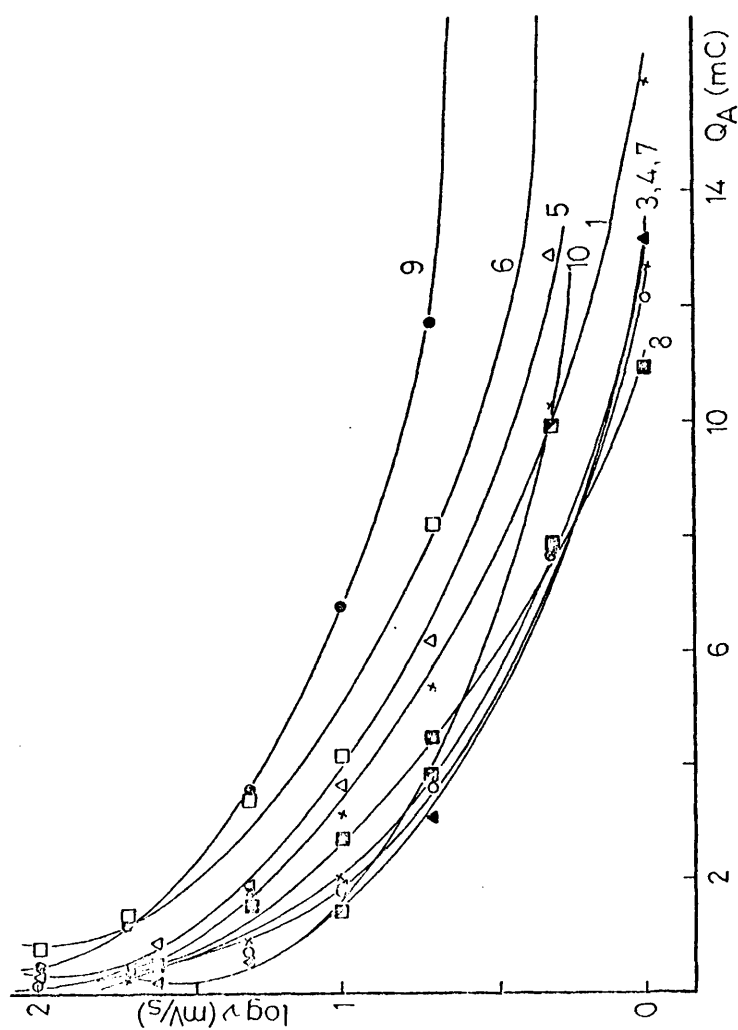


FIGURA 19 Influencia de la velocidad de barrido sobre Q_A
distintos estados de activación del electrodo en
numeración creciente

TABLA IV

Valores de $[\Delta Q_r/Q_r]$ para distintos estados de activación y velocidades de barrido

| electrodo | 100 [mV] [seg] | 50 [mV] [seg] | 20 [mV] [seg] | 10 [mV] [seg] | 5 [mV] [seg] | 2 [mV] [seg] | 1 [mV] [seg] |
|-----------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 1 | 0.74 | 0.94 | --- | --- | --- | --- | --- |
| 3 | 0.30 | 0.25 | 0.38 | 0.56 | 0.78 | 0.87 | --- |
| 4 | 0.27 | 0.29 | 0.40 | 0.50 | 0.59 | 0.76 | 0.90 |
| 5 | 0.30 | 0.33 | 0.41 | 0.53 | 0.61 | 0.87 | --- |
| 7 | 0.16 | 0.25 | 0.27 | 0.33 | 0.44 | 0.59 | 0.78 |
| 8 | 0.21 | 0.18 | 0.29 | 0.33 | 0.38 | 0.54 | 0.73 |
| 10 | 0.09 | 0.11 | 0.12 | 0.22 | 0.27 | 0.27 | --- |

V = 860 → 115 mV

electrolito: HClO_4 1N + CH_3OH 1M

área de electrodo: 3.54 cm²

Para un determinado estado de activación superficial del electrodo, la razón $[\Delta Q_r/Q_r]$ aumenta al disminuir la velocidad de barrido, lo que significa que a menor velocidad de barrido mayor es el grado de interacción entre el metanol y la capa de óxido superficial. Esta interacción es también, por regla general, más importante para electrodos de bajo nivel de activación superficial.

VII INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION
DE METANOL

VII.1. CURVAS I(V) A DISTINTAS CONCENTRACIONES DE METANOL

En la figura 20 están representados varios voltamogramas para concentraciones de metanol de 0,1 ; 1 y 5 M (curvas A, B y C respectivamente) y tres velocidades de barrido. 2 ; 5 y 10 mV/seg. El aumento de la concentración de metanol y la disminución de la velocidad de barrido producen el mismo tipo de variación en la forma del voltamograma: cambia la relación entre los dos picos anódicos de corriente, crece la altura del pico B y disminuye la del pico C. La velocidad de barrido a la cual se produce el cambio en la relación I_p^B/I_p^C es tanto más alta cuanto mayor es la concentración de metanol en la solución. La oxidación del metanol tiende a desplazarse hacia potenciales menos anódicos al subir la concentración de éste y disminuir la velocidad de barrido, señalando con ello que por lo menos una de las etapas del proceso es de cinética lenta.

En el ciclo catódico de barrido al aumentar la concentración de metanol el pico de reducción del óxido superficial (a velocidad de barrido constante) decrece mientras que el pico A crece en altura. Finalmente, para $C_M > 1M$ y $v \leq 5mV/seg$ no aparece una corriente neta de reducción. Esta ha sido compensada por la corriente anódica debida a la oxidación del metanol, tal como se explicó en el capítulo anterior.

VII.2. POTENCIALES DE PICO

En presencia de metanol el pico anódico B aparece siempre a potenciales ligeramente más anódicos que en la solución de fondo y se desplaza en el mismo sentido con el aumento de concentración, a razón de 25 mV aproximadamente por un incremento de concentración en 10 unidades. De este comportamiento se deduce que las especies superficiales oxigenadas formadas a potenciales del pico I, participan de un modo activo en la reacción del metanol.

La influencia de la concentración de metanol

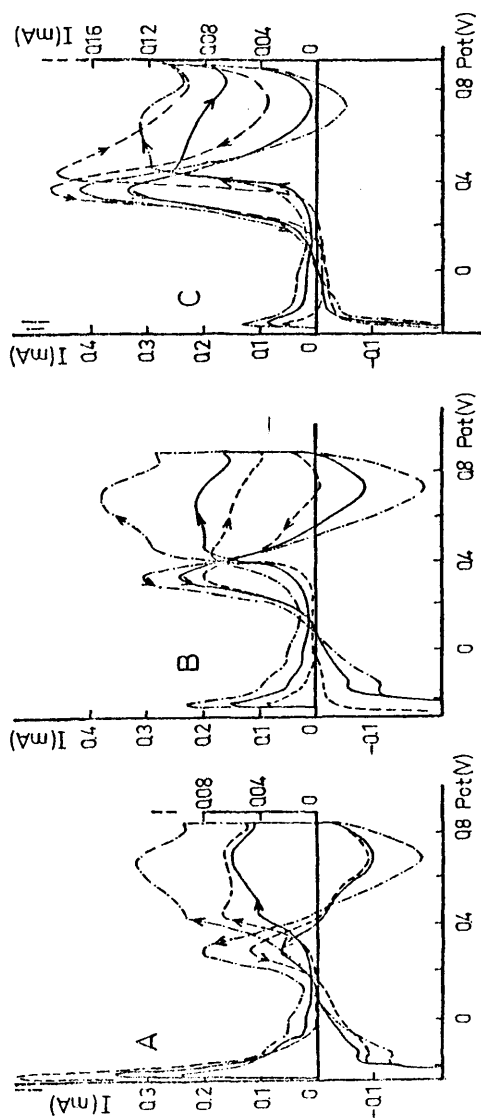


FIGURA 20 Curvas $I(V)$ a distintas concentraciones de metanol en $HClO_4$ 1N

A: 0.1M ; B: 1M ; C: 5M ; (---) 2 mV/seg ; (—) 5 mV/seg

(-.-) 10 mV/seg

sobre el potencial del pico principal de oxidación C es, por el contrario, de polarizante. Para $v \leq 5$ mV/seg y $C_M > 3M$ este pico aparece mal definido y la lectura de su potencial, V_p^C , resulta bastante insegura. Se ha observado, que el desplazamiento de V_p^C con la concentración de metanol depende de la velocidad de barrido, resultando más importante a velocidades bajas. Así, a 10 mV/seg la variación de V_p^C es del orden de 40 mV y de 25 mV para 100 mV/seg, para un incremento de concentración en 10 unidades.

El potencial del pico A se hace más anódico a medida que aumenta la concentración de metanol; el desplazamiento es aproximadamente de 50 mV. La posición del pico A está influenciada por la reacción de reducción del óxido superficial y todas aquellas condiciones experimentales que favorecen o aceleran esta reacción (bajas velocidades, altas concentraciones) hacen que el pico A aparezca a potenciales más anódicos.

VII. 3. RECTAS DE TAFEL

Para la zona de potenciales anterior a V_p^B se obtienen rectas de Tafel ($v = 2$ mV/seg) con pendientes que van desde 134 mV para $C_M = 10^{-2}M$ a 82 mV para $C_M = 5M$.

En el caso del pico A, para concentraciones de metanol comprendidas entre 0.5 M y 5 M se obtienen rectas de Tafel paralelas con pendiente de 88 mV, para la misma velocidad de barrido (2 mV/s).

La variación de la pendiente de Tafel con la concentración en la solución del reactante puede significar que en la misma zona de potenciales coexisten dos procesos electroquímicos competitivos, o que a la reacción faradaica antecede un equilibrio lento de adsorción.

VII. 4. INTENSIDADES DE LOS PICOS DE CORRIENTE

VII. 4. 1. Primer pico anódico de oxidación

La variación de la intensidad de corriente del

primer pico anódico (pico B en fig. 3) con la velocidad del barrido potenciodinámico para las distintas concentraciones de metanol consideradas, está representada en la figura 21. Se observa que para $C_M > 0.5M$ y $v < 20mV/s$ hay una relación lineal entre I_p^B y v , aunque las rectas no pasan por el origen de coordenadas. Para velocidades más elevadas las intensidades de corriente del pico B tienden hacia un valor constante e independiente de la velocidad de barrido.

Los criterios diagnósticos de mecanismo que ofrece la teoría del método potenciodinámico para una reacción de transferencia electrónica acoplada a procesos de distinta naturaleza, tales como difusión (51), reacciones químicas (76-78), adsorción del reactivo o producto (79) aplicados al presente caso no dan un resultado claro y simple.

Resulta obvio, que dada la complejidad del comportamiento del sistema en estudio y la implicación simultánea de varios tipos de reacciones, los criterios teóricos del método, elaborados para casos más sencillos, se deben manejar y aplicar con cierta reserva.

En la figura 21 está también representada la relación I_p^I vs. v para la solución de fondo, o sea, en ausencia de metanol. Se observa que para velocidades altas y las soluciones 1M y 0.5M en metanol $I_p^I > I_p^B$. De este hecho se deduce que el equilibrio del sistema en el pico B se ve perturbado por la velocidad de la señal eléctrica impuesta, demasiado alta en este caso, no dando tiempo a que la reacción se complete.

Los valores de I_p^B que se obtienen por extrapolación a $v = 0$ crecen con la concentración de metanol, indicando con ello que la oxidación anódica del metanol no es el único proceso que tiene lugar en esa zona de potenciales.

La relación entre I_p^B y C_M a velocidad de barrido constante, dentro del rango de bajas velocidades, está expuesto en la figura 22. Sobre la misma figura se ha trazado también la curva correspondiente a los valores de I_p^B obtenidos por extrapolación a $v = 0$. Para

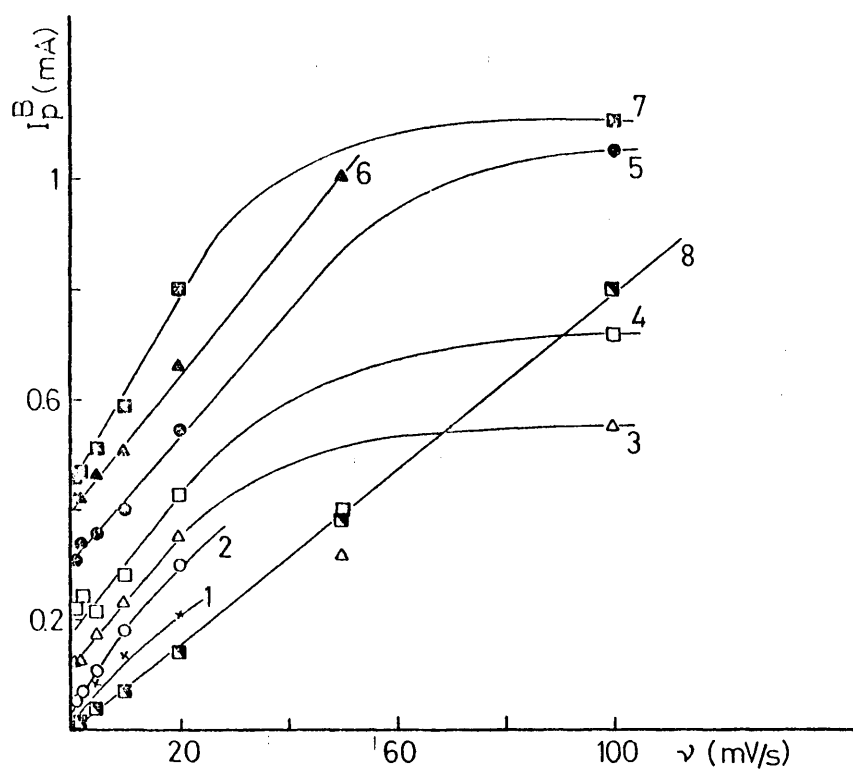


FIGURA 21 Influencia de la velocidad de barrido sobre I_p^B . A distintas concentraciones de metanol en HClO_4 1N
 curva 1: 0.05M ; 2: 0.1M ; 3: 0.5M ; 4: 1M ; 5: 2M ; 6: 3M ;
 7: 5M

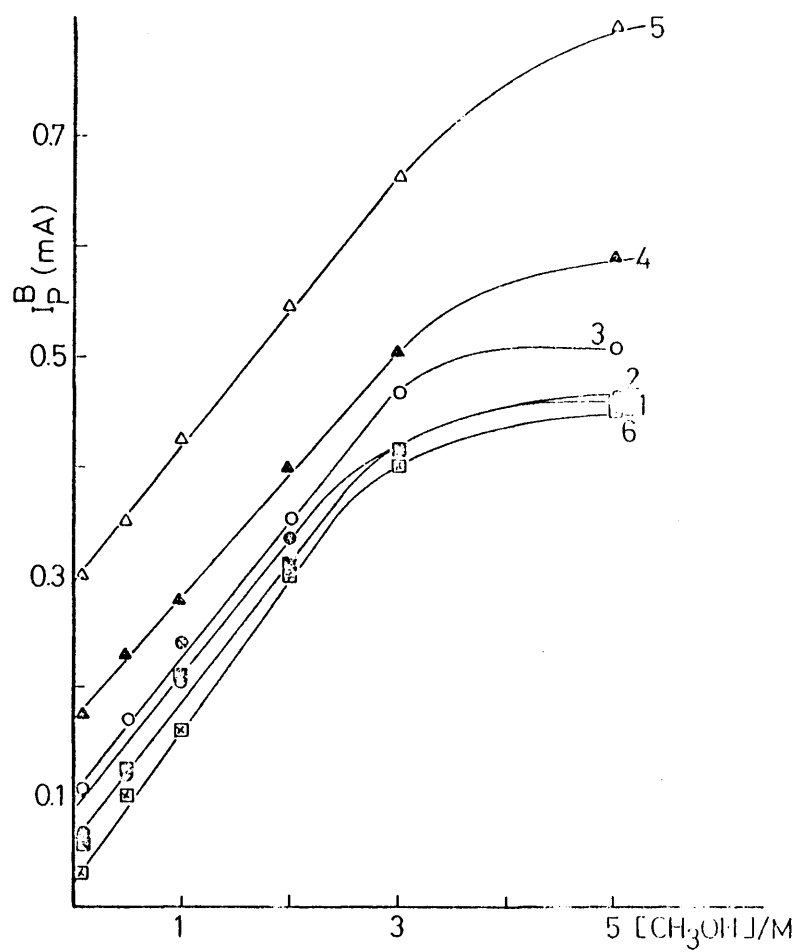


FIGURA 22 Influencia de la concentración de metanol en I_p^B para velocidad de barrido constante. curva 1: 1 mV/seg; 2: 2 mV/seg; 3: 5 mV/seg; 4: 10 mV/seg; 5: 20 mV/seg; 6: I_p ($v = 0$)

$C_M > 2 \text{ M}$ la relación es prácticamente lineal. A concentraciones más altas las curvas desembocan en un peldaño de intensidad constante, al cual se llega por una relación de equilibrio entre las secuencias reaccionantes.

Así, el proceso electródico en el pico B aparece como un proceso de transferencia de carga complejo al cual contribuyen reacciones químicas y de adsorción. La interacción química entre el metanol y las especies superficiales oxigenadas, IrOH al potencial del pico B, es lenta, su velocidad crece al aumentar la concentración de metanol y el tiempo de reacción (v bajas). Cuando se acelera la reacción química se acelera también la reacción de transferencia de carga, independientemente de si la reacción química es anterior o posterior a esta. Para $C_M > 3 \text{ M}$ el sistema alcanza un equilibrio entre las velocidades de las reacciones de oxidación anódica de la especie orgánica adsorbida (metanol o compuesto intermedio) y de la reducción química de la capa de IrOH . Esta última se verá limitada por la velocidad de la reacción electroquímica de formación del hidróxido superficial, hecho este que explicaría el desplazamiento anódico del potencial del pico B al aumentar la concentración de metanol.

VII. 4. 2. Segundo pico anódico de oxidación

La intensidad de corriente del pico principal de oxidación, I_p^C ; varía linealmente con la velocidad de barrido para todas las concentraciones de metanol consideradas, aumentando la pendiente de las rectas con la concentración. También en este caso los valores de I_p^C a $v = 0$ aumentan con la concentración, aunque en menor grado que para el pico B.

La relación entre I_p^C y la concentración de metanol se puede determinar de dos modos distintos: tomando los valores de I_p^C directamente de la curva de barrido trazada en solución de metanol o bien, calculando el incremento ΔI_p^C asociado únicamente a la oxidación de metanol (figura 23). En los dos casos la variación de las intensidades de pico con la concentración es lineal en coordenadas logarítmicas; los valores de las pendientes para distintas velocidades de barrido se exponen en la Tabla V.

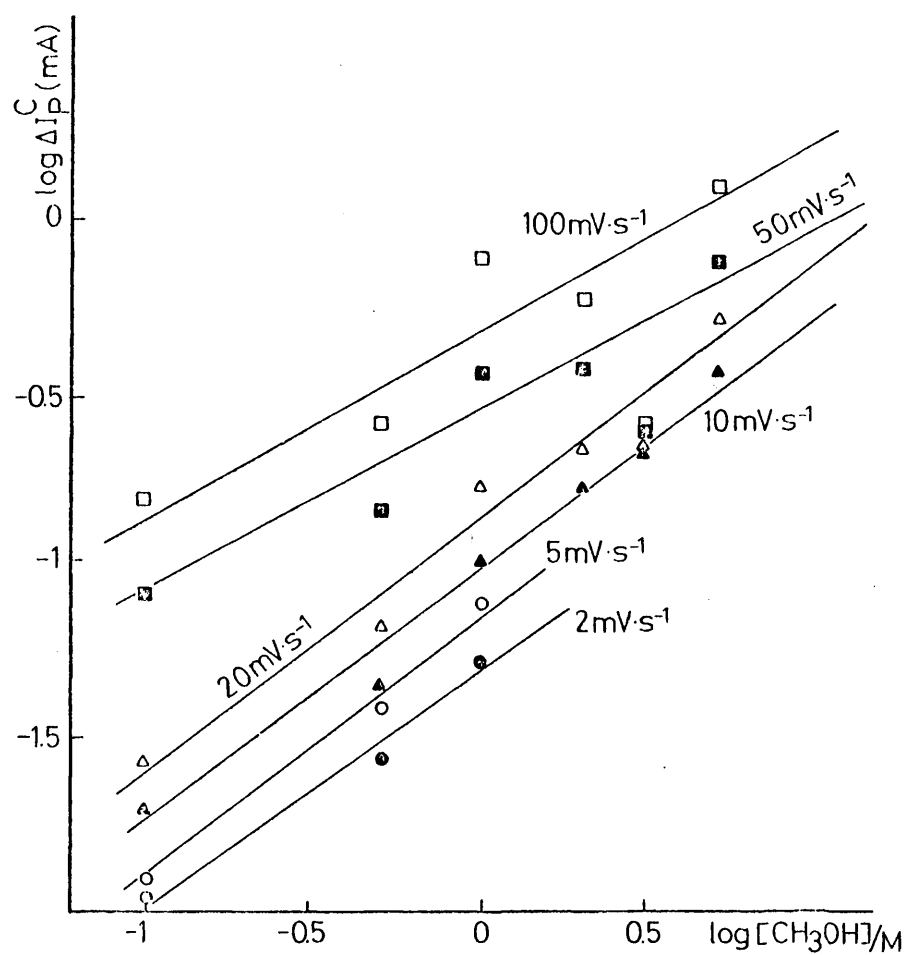


FIGURA 23 Relación entre ΔI_p^C y concentración de metanol a distintas velocidades de barrido

TABLA V

Valores de las pendientes de las rectas $\log I_p^C$ vs. $\log C_M$ para distintas velocidades

| v mV/seg | $d I_p^C / d \log C_M$ | $d \log \Delta I_p^C / d \log C_M$ |
|---------------|------------------------|------------------------------------|
| 100 | 0.089 | 0.57 |
| 50 | 0.087 | 0.53 |
| 20 | 0.123 | 0.74 |
| 10 | 0.176 | 0.75 |
| 5 | 0.161 | 0.75 |
| 2 | 0.166 | 0.69 |
| 1 | 0.314 | ---- |

Así, la ecuación empírica que describe la variación de la velocidad de la reacción en el pico C con la concentración de metanol en la solución es:

$$I_p^C = C^{te} C_M^n \quad 1 > n > 0 \quad (7.1)$$

El orden de reacción fraccional es característico de los procesos electroquímicos de sustancias que reaccionan en estado adsorbido, cuando la relación entre la concentración superficial y la concentración en el volumen del reactante se describe por un equilibrio de adsorción.

Como se deduce de los datos expuestos en la Tabla V, los valores de n difieren bastante según el método de cálculo empleado y, por lo tanto, deberán ser confrontados con otros resultados. Se puede admitir, sin embargo, que la utilización de los valores ΔI_p^C es en este caso correcta, debido a que la oxidación anódica del Ir al potencial del pico C es ya importante, la superficie del electrodo se recubre de una capa de óxido, cuya reducción directa por el metanol no es fácil.

En la Tabla VI se exponen los valores de las

relaciones $d \log \Delta I_p^C / d \log v$ para cada concentración de metanol, calculados de las pendientes de las rectas $\log \Delta I_p^C$ vs. $\log v$. Se deduce, que para velocidades superiores a 20 mV/seg y concentración de metanol 1M o menor, la relación es cercana a la unidad, señalando con ello que bajo las presentes condiciones experimentales el proceso en el pico C está gobernado por la adsorción. Por el contrario, a concentración de metanol mayor de 2M y velocidad de barrido inferior a 20 mV/seg, o sea, a altas concentraciones de metanol y velocidad de barrido baja, además de la adsorción tiene lugar, posiblemente, una reacción química entre el metanol y el óxido superficial.

TABLA VI

Valores de las pendientes de las rectas $\log \Delta I_p^C$ vs. $\log v$ para distintas concentraciones de metanol

| C_M (moles/lit) | $d I_p^C / dv$ (CV^{-1}) 10^2 | $d \log \Delta I_p^C / d \log v$ (100 → 20 mV/seg) | $d \log \Delta I_p^C / d \log v$ (20 → 1 mV/seg) |
|----------------------|--|---|---|
| 0.0 | 2.74 | 0.98 | ---- |
| 0.01 | 2.42 | ---- | ---- |
| 0.05 | 2.36 | ---- | ---- |
| 0.1 | 2.76 | 1.09 | 0.40 |
| 0.5 | 3.00 | 0.85 | 0.46 |
| 1 | 3.54 | 0.89 | 0.45 |
| 2 | 3.14 | 0.55 | ---- |
| 3 | 3.00 | 0.11 | ---- |
| 5 | 3.70 | 0.52 | ---- |

VII. 4. 3. Pico catódico de oxidación A

En la figura 24 se encuentra representada la variación del $\log I_p^A$ frente a $\log C_M$ a diferentes velocidades de barrido.

Las rectas son paralelas con pendiente igual a:

$$d \log I_p^A / d \log C_M \approx 0.6 \quad (6.1)$$

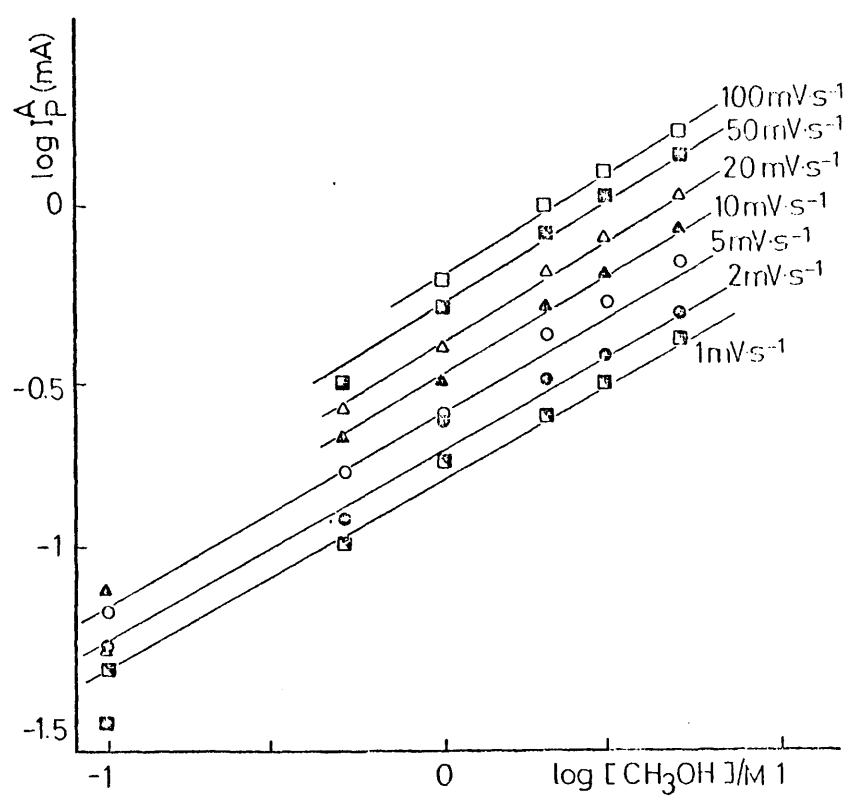


FIGURA 24 Relación entre I_p^A y concentración de metanol a distintas velocidades de barrido

La relación entre I_p^A y v para las diferentes concentraciones de metanol está representada en la figura 25, donde se observa que para concentración de metanol de 0.5M o mayor existe una relación lineal entre $\log I_p^A$ y $\log v$, obteniendo:

$$d \log I_p^A / d \log v \approx 0.3 \quad (6.3)$$

La inflexión en la curva correspondiente a $C_M = 0.1M$ se debe a las limitaciones del aporte por difusión de metanol desde el seno de la disolución a la superficie del electrodo.

Estos resultados muestran que la adsorción del metanol sobre la superficie electródica libre de óxido no es en este caso limitativa.

VII. 4. 4. Pico catódico de reducción, F

La intensidad de corriente en el pico de reducción F disminuye en presencia de metanol, lo que puede deberse a una inhibición por parte del metanol de la oxidación del electrodo durante el barrido anódico, o a los efectos de una reducción de tipo químico de una fracción de la capa de óxido.

La intensidad de corriente del pico de reducción, I_p^F , depende menos de la concentración de metanol en la solución que de la velocidad de barrido empleada. La altura del pico decrece al aumentar la concentración de metanol cuando se utilizan velocidades de barrido inferiores a 50 mV/seg; a velocidades mayores I_p^F es independiente de la concentración.

VII. 5. VARIACION DE LAS CARGAS ELECTRICAS CON LA CONCENTRACION DE METANOL

Las cargas eléctricas asociadas en la curva de barrido potenciodinámico a la reacción de oxidación del metanol crecen al aumentar la concentración del compuesto orgánico en la solución desde 0.1M a

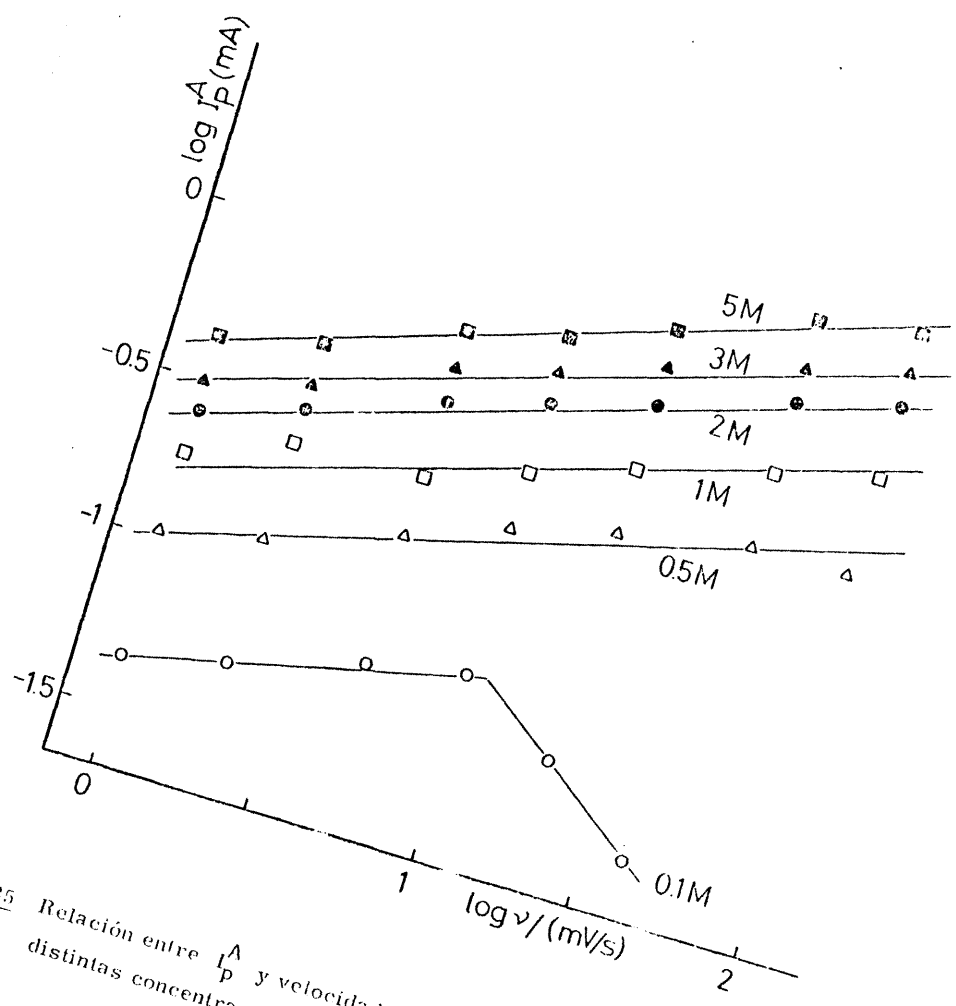


FIGURA 25 Relación entre I_p^A y velocidad de barrido para distintas concentraciones de metanol

5M. Este crecimiento es más notable cuando se emplean velocidades de barrido bajas, inferiores a 5 mV/seg, como se observa en las curvas de la figura 26, que corresponden a las cargas de oxidación asociadas al ciclo anódico de barrido entre 115 y 860 mV.

Una relación análoga se obtiene para la zona de oxidación del pico A. Para el rango de velocidades empleado (1 - 100 mV/seg), las cargas $(Q_o)_M$ tienden, para concentraciones de metanol de 3 M o superiores, hacia un valor más o menos constante que depende de la velocidad del barrido potenciodinámico, o sea, del tiempo de polarización.

Representando las cantidades de carga eléctrica de oxidación $(Q_o)_M$ frente al tiempo de polarización empleado en el trazado del barrido entre los límites de potencial considerados (t) se obtiene una variación lineal como se observa en las figuras 27 y 28.

Las pendientes de estas rectas $(d(Q_o)_M/dt)$ aumentan con la concentración de metanol y son directamente proporcionales a la velocidad de la reacción de oxidación. Determinando para cada concentración los valores de $[dQ/dt]$ se traza la relación expuesta en la figura 29 de la cual se determina el orden electroquímico de reacción. Así, se obtiene para la reacción anódica global, entre 115 y 860 mV, un orden de reacción de 0.74 y para el proceso en el pico A de 0.55, aproximadamente.

Por extrapolación por el método de los mínimos cuadrados a $t = 0$ ($v = \infty$) se obtienen las cargas $((Q_o)_M)_{v \rightarrow \infty}$ que en condiciones de barridos continuos deberían corresponder a la oxidación de las especies intermedias (adsorbidas), formadas en cada ciclo de barrido a potenciales anteriores a los de oxidación del metanol. Se ha hallado que las cargas $((Q_o)_M)_{v \rightarrow \infty}$ aumentan con la concentración de metanol, hecho que no tiene una explicación fácil. Por un lado, todo parece indicar que las especies intermedias no alcanzan un recubrimiento superficial de saturación ni siquiera a $C_M = 5$ M, lo cual sólo puede ser admitido aceptando que la velocidad de adsorción de la molécula orgánica es extremadamente lenta. Por otro lado, no hay que olvidar, que el estado superficial del electrodo influye no

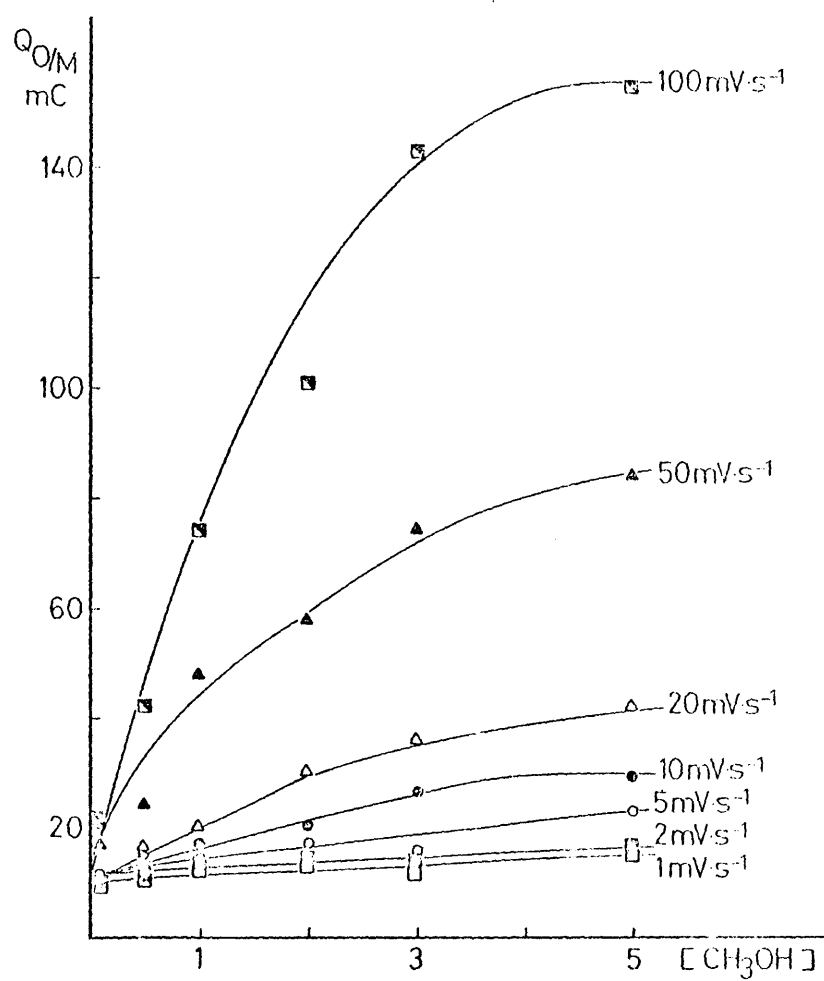


FIGURA 26 Influencia de la concentración de metanol sobre $(Q_O)_M$ para distintas velocidades de barrido.

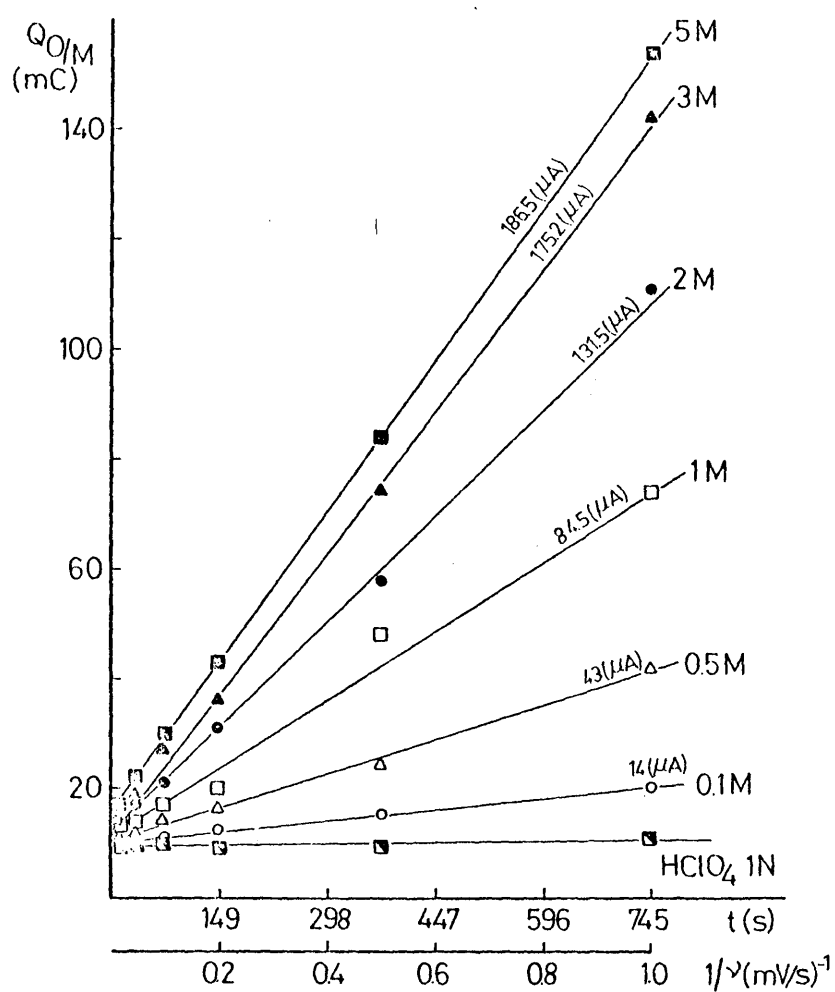


FIGURA 27 Influencia de la velocidad de barrido sobre $(Q_o)_M$ para distintas concentraciones de metanol. $V_c = -245 \text{ mV}$
 $V_a = 860 \text{ mV}$

tablemente en la pendiente de la curva Q vs. $1/v$, según vimos anteriormente, y que este estado superficial no queda totalmente definido por la magnitud Q_0 , sino que influyen otros factores dependientes de la "historia" del electrodo. Por este motivo, los valores de $((Q_0)_M)v_{\infty}$ no son lo bastante fiables para dar una única interpretación de su variación con la concentración de metanol.

Los datos obtenidos con la variación de las cargas eléctricas con la concentración de metanol concuerdan y confirman los obtenidos de las medidas de las corrientes de pico e indican que en el proceso de oxidación del metanol está implicada una etapa de adsorción. La dependencia de la velocidad de reacción con la concentración de metanol en solución es ligeramente distinta para los procesos en el trazado anódico y catódico del ciclo de barrido.

Las cargas asociadas a la reducción del óxido superficial decrecen al aumentar la concentración de metanol y disminuir la velocidad de barrido, con lo cual se pone de manifiesto una vez más la existencia de una importante interacción entre el compuesto orgánico y la capa de óxido superficial.

La influencia de la concentración de metanol sobre las áreas de adsorción-desorción de hidrógeno resulta difícil de precisar debido a la dispersión y falta de reproducibilidad de las medidas. No obstante, se observa que a velocidad de barrido constante el área anódica de desorción de hidrógeno (siempre para el segundo barrido consecutivo) disminuye al aumentar la concentración de metanol, resultando en todos los casos inferior al área obtenida en la solución de fondo. También se ha observado, que este decrecimiento en la zona anódica de hidrógeno es mayor cuanto más baja es la velocidad de barrido empleada.

Por lo contrario, la zona catódica de hidrógeno aparenta en todos los casos ser mayor a la de la solución de fondo, aunque debido a la influencia sobre esta zona de potenciales de la reacción en el pico A, toda información carece de rigor.

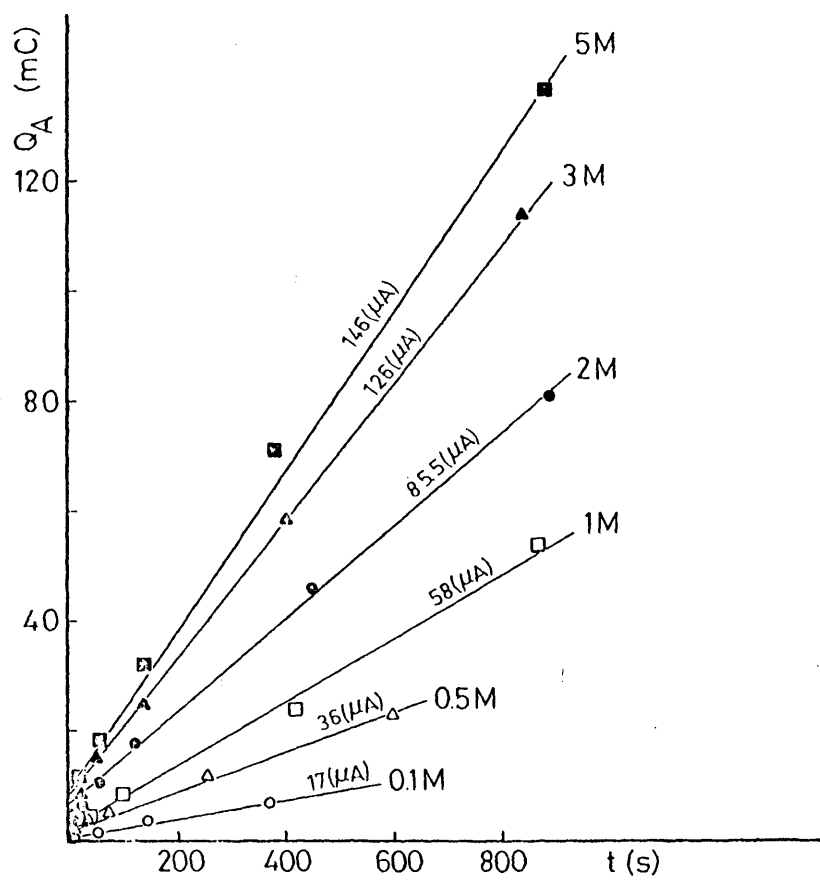


FIGURA 28 Influencia de la velocidad de barrido sobre Q_A a distintas concentraciones de metanol

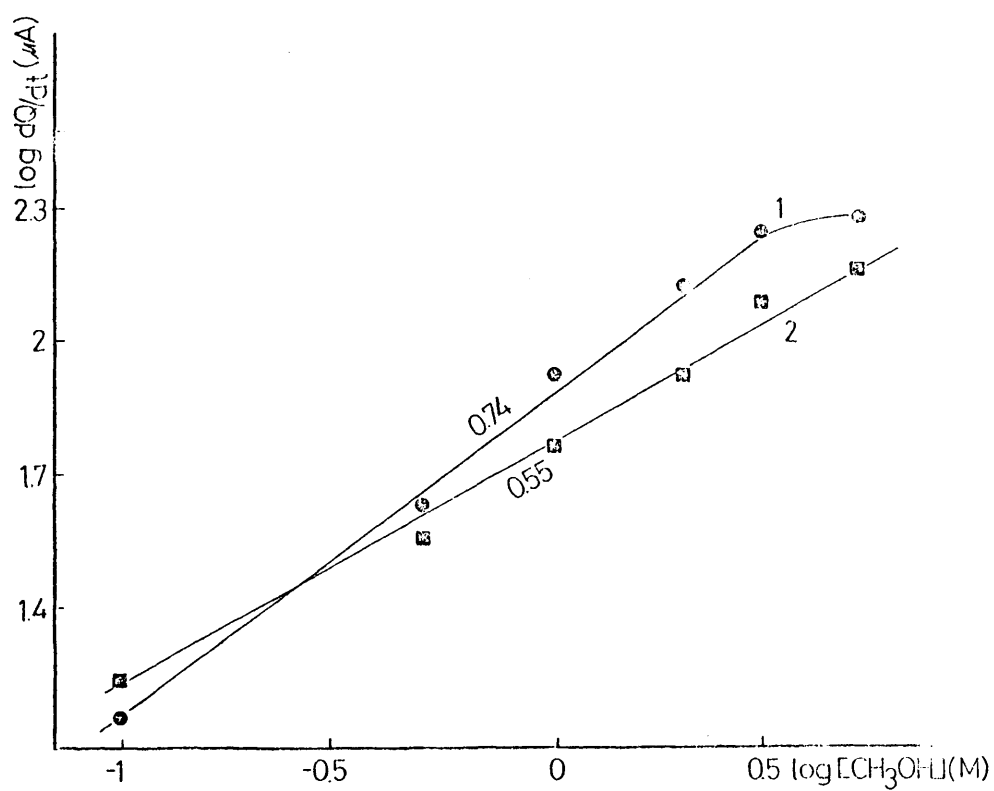


FIGURA 29 Velocidad de oxidación vs. concentración de metanol

1: picos B y C de oxidación (115 - 860 mV)

2: pico A de oxidación

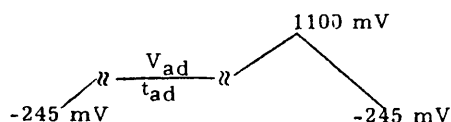
VIII OXIDACION DE METANOL EN CAPA
DE ADSORCION

Se ha visto que la adsorción del metanol sobre la superficie del electrodo constituye uno de los pasos fundamentales del proceso global electródico. La interrelación y mutua dependencia que se establece entre los procesos de adsorción y de transferencia electrónica difícilmente se pueden deducir de las medidas potenciodinámicas lentas, llevadas a cabo en presencia de metanol en el electrolito. La aplicación, por otro lado, de técnicas electroquímicas rápidas al estudio de la adsorción, como es costumbre en el caso del electrodo de Pt (80), no da resultados positivos cuando se trabaja con el Ir.

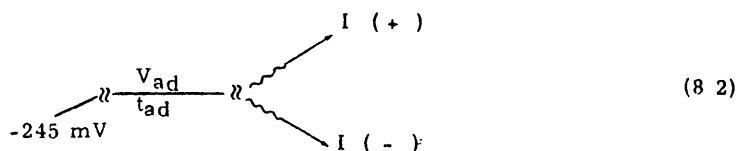
Para obtener una mayor información acerca de las particularidades del proceso de adsorción del metanol sobre el electrodo de Ir, se han realizado una serie de experiencias, que a continuación se exponen, y que permiten separar en el tiempo los procesos de adsorción y oxidación anódica sin perturbar el comportamiento reversible del electrodo. Las medidas fueron llevadas a cabo mediante dos técnicas electroquímicas distintas: potenciodinámica y galvanostática (anódica y catódica), realizando en ambos casos la adsorción del metanol de un modo idéntico. Finalmente, se llevaron a cabo algunas medidas por saltos potencioestáticos.

VIII. 1. DESCRIPCION DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El electrodo se mantiene potencioestáticamente a un valor de potencial comprendido entre -245 y 200 mV en la solución de metanol durante un tiempo determinado, t_{ad} , después del cual la solución de metanol se reemplaza por el electrolito de fondo, desaireado previamente, sin desconectar el electrodo del circuito de polarización. El metanol adsorbido es oxidado a continuación por barridos de potencial o impulsos de corriente. Esquemáticamente se representa:



(8. 1)



El signo « sirve para señalar el cambio de solución en la célula.

Las cargas eléctricas de oxidación, Q_o , obtenidas por ambos procedimientos estarán relacionadas exclusivamente con la cantidad de metanol adsorbida previamente sobre el electrodo.

Para determinar si durante y después de la sustitución de la solución de metanol por la de fondo se desorbe algo del metanol adsorbido, se realizaron una serie de medidas procediendo según el esquema siguiente:



Para tiempos t comprendidos entre 10 seg y 10 min. no se hallaron diferencias apreciables en los valores de Q_o . Esas medidas demuestran que la adsorción de metanol es bastante irreversible. Es de suponer que el metanol débilmente unido a la superficie metálica se desorbe rápidamente al primer contacto con el electrolito base.

VIII. 2. POTENCIALES DE ADSORCION

VIII. 2. 1. Técnica galvanostática

Se llevaron a cabo previamente una serie de medidas en la solución de fondo con intensidades de corriente comprendidas entre 1 y 100 mA, obteniéndose valores de Q_o estables para impulsos de

corriente inferiores a 50 mA, seleccionando finalmente el valor de 5mA por dos razones: para evitar en lo posible cambios importantes en el estado superficial del electrodo durante las medidas y para reducir el efecto de la caída ohmica al enviar el impulso de corriente.

Se estudiaron los potenciales de adsorción entre -245 y 150 mV para tiempos de adsorción de 10 minutos.

De las curvas de carga trazadas en la solución de fondo antes y después de la adsorción de metanol, se calcula por subtracción la cantidad ΔQ_{ad} , que corresponde a la cantidad de carga eléctrica consumida en la oxidación del metanol adsorbido.

En medidas separadas e idénticas condiciones experimentales se realizaron las curvas de descarga catódicas, obteniendo de modo similar las cantidades ΔQ_H , valoradas de las zonas de adsorción de hidrógeno. En la Tabla VII se exponen, a título de ejemplo, algunos de los datos obtenidos.

TABLA VII

Adsorción de metanol a distintos potenciales

| V_{ad} [mV] | ΔQ_{ad} [mC] | ΔQ_H [mC] | θ_H^M | K | e. p. s |
|------------------|-------------------------|----------------------|--------------|------|---------|
| -245* | 1.8 | 0.5 | 0.22 | 0.75 | 3.6 |
| -150 | 3.5 | 0.45 | 0.53 | 1.46 | 7.7 |
| 0.0 | 3.9 | 1.62 | 0.66 | 1.62 | 2.4 |
| 150 | 3.0 | 1.36 | 0.58 | 1.25 | 2.2 |

I = 5 mA; t_{ad} = 10 min.; C_M = 1 M; S = 3.54 cm²

* zona de hidrógeno medida en curva de carga anódica

En donde:

$$a. - \theta_H^M = \frac{\Delta Q_H}{Q_H} \quad (8.4)$$

es el recubrimiento superficial por metanol adsorbido, equivalente a la frac-

ción de sitios superficiales de hidrógeno ocupados por la especie adsorbida. Q_H es la carga eléctrica debida a la adsorción de hidrógeno en la solución de fondo al potencial de adsorción.

$$b. - \quad K = \frac{\Delta Q_{ad}}{Q_{sH}} \quad (8.5)$$

es el coeficiente de adsorción, siendo Q_{sH} la carga eléctrica requerida en la ionización de una monocapa de hidrógeno adsorbido, calculada de la curva de carga trazada en la solución de fondo con un potencial de adsorción de -245 mV. En el presente caso el valor promedio de Q_{sH} resultó ser de 2.4 mC.

$$c. - \quad e.p.s. = \frac{\Delta Q_{ad}}{\Delta Q_H} \quad (8.6)$$

es el número de electrones por sitio superficial requerido en la oxidación del compuesto adsorbido.

Cabe señalar, que para $V_{ad} < 0$ mV las medidas son poco reproducibles, especialmente aquellas que están relacionadas con la valoración de las zonas de hidrógeno, hecho este que se refleja directamente en el valor de e.p.s.. Para $V_{ad} = 0$ mV la concordancia es mayor. El valor promedio de e.p.s. es de 2.2 ± 0.4 obtenidos en medidas con diferentes valores de intensidad de impulso.

La determinación de los parámetros K y e.p.s. es importante para definir la composición estequiométrica de la partícula adsorbida. Para el metanol adsorbido sobre Pt normalmente se encuentra $K \approx 0.9$ y e.p.s. = 1, lo que correspondería a un compuesto intermedio de tipo CHO o CO (23,27).

Debido a la inseguridad que rodea la valoración de la zona de adsorción de hidrógeno en el Ir, los valores de e.p.s. obtenidos deben ser considerados únicamente como orientativos. Por otro lado,

la atribución de una determinada estructura o composición a la especie intermedia adsorbida partiendo de un valor tan alto de e.p.s. resulta muy difícil. Cabe, además, la posibilidad de que la interacción entre la partícula adsorbida e H_{ad} sea, para el Ir, bastante más importante que para el Pt.

VIII. 2. 2. Técnica potenciodinámica

Se procedió según el esquema (8. 1) introduciendo la solución de metanol de concentración 1 M a distintos valores de potencial de electrodo, ampliando en esta serie de medidas el margen de potenciales desde -245 a 700 mV. Los barridos potenciodinámicos de oxidación fueron trazados hasta 1100 mV con una velocidad de 10 mV/seg por regla general.

Las cantidades ΔQ_{ad} calculadas de las curvas de barrido entre 115 y 1100 mV resultaron ser muy similares para potenciales de adsorción inferiores a 250 mV, aproximadamente del orden de 3.7 - 0.5 mC, decreciendo ΔQ_{ad} rápidamente hasta 0.12 mC para $V_{ad} = 430$ mV. Para las medidas realizadas a potenciales más anódicos que 550 mV, las cantidades ΔQ_{ad} resultaron ligeramente negativas, entre -0.2 y -0.5 mC.

La influencia del valor del potencial sobre la adsorción de metanol se puede resumir en los siguientes puntos:

1. - Dentro del rango de potenciales de la d.c.e. (-150 \rightarrow 150 mV) la adsorción del metanol no depende del valor del potencial. Esto contradice los resultados hallados por Sedova y otros (81) que encontraron un máximo de adsorción a 0.3 - 0.4 V(ENH). No obstante, esas medidas fueron realizadas por impulsos rápidos de potencial, aplicando al electrodo un tratamiento de activación similar al utilizado para el electrodo de Pt.

Por otro lado, recientemente Kazarinov y otros (82) estudiando la adsorción de metanol sobre Pt en medio ácido encontraron que entre 0.2 y 0.5 V(ENH) la adsorción del metanol no depende del potencial del electrodo. Este resultado fue posteriormente confir-

mado por Wibckowski y col. (83).

2. - A 430 mV, en condiciones de polarización estacionaria, la velocidad de adsorción del metanol es superior a la velocidad de oxidación del compuesto adsorbido.
3. - A potenciales de electrodo superiores a 500 mV la reacción de oxidación anódica prevalece sobre la reacción de adsorción.

Los valores ligeramente negativos de ΔQ_{ad} traducen, probablemente, un cierto retraso en la oxidación superficial del electrodo de Ir por efecto de la presencia del metanol adsorbido.

Durante la realización de las medidas de adsorción a potencial constante se observó que al sustituir la solución de fondo por la de metanol se producía un rápido paso de corriente catódica si el potencial de adsorción era inferior a 250 mV. Esta corriente catódica no-estacionaria decrecía rápidamente con el tiempo de adsorción, hasta alcanzar un valor de equilibrio. Para potenciales de adsorción superiores a 250 mV, después de un brusco crecimiento inicial catódico, la corriente se estabilizaba anódicamente. Al introducir la solución de metanol a potenciales de 430 mV o superiores no se llegó a observar en ningún momento un desplazamiento catódico de corriente, ésta alcanza desde el principio un valor positivo.

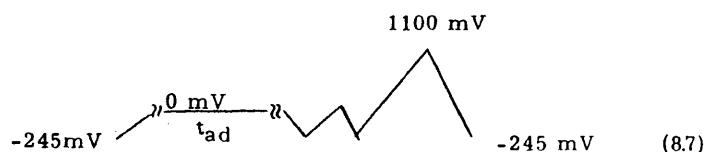
En gran número de trabajos dedicados al estudio de la adsorción de compuestos orgánicos sobre Pt, se menciona la aparición de una corriente positiva, instantánea, cuando el compuesto orgánico es puesto en contacto con el electrodo polarizado a potenciales de la zona de la d. c. e., Esta corriente instantánea y positiva se debe a la ionización del hidrógeno adsorbido formado por deshidrogenación catalítica de la molécula orgánica (48, 84).

Sodova y otros (85) encontraron que al poner en contacto el electrodo de Ir con la solución de metanol (en medio ácido) aparecía una corriente anódica no-estacionaria, igual que en el caso del elec-

trodo de Pt. Entre 0.35 y 0.65 V(ENH) la intensidad de esta corriente no dependía del potencial del electrodo. Estos resultados no concuerdan con los nuestros.

El hecho de cambiar la solución en la célula, substituyendo la solución de fondo por una nueva, también desoxigenada, así como la agitación mecánica del electrolito o el simple movimiento del nivel del líquido en la célula, producen igualmente un crecimiento catódico de corriente para potenciales de electrodo inferiores a 200 mV. Esto, que para el Pt se observa sólo a potenciales mucho más catódicos, se debe, posiblemente, a que el hidrógeno atómico se adsorbe más débilmente sobre el Ir y puede ser en parte retirado por arrastre mecánico. Para restablecer el equilibrio en la superficie del electrodo se acelera la descarga catódica de H^+ .

Si al finalizar la etapa de adsorción del metanol y antes de aplicar el barrido de oxidación se realizan dos barridos consecutivos catódicos, desde 0 mV a -245 mV, siguiendo el esquema:



se observa que para tiempos de adsorción bajos, inferiores a 2 min, el área catódica de hidrógeno es en el primer barrido catódico superior y en el segundo inferior a la obtenida en la solución de fondo. Esto se debe a que la corriente catódica no-estacionaria que atraviesa la interfase durante la adsorción produce un desplazamiento catódico de la línea base ($I = 0$) en el primer voltamograma, trazado inmediatamente después de la etapa de adsorción, lo que dificulta y hace insegura la medida de las áreas catódicas de hidrógeno.

Por otro lado, la cantidad ΔQ_{ad} que se consigue en el ciclo anódico de barrido es ligeramente inferior (del orden del 15% aproximadamente) a la que se obtiene cuando el barrido no pasa por la zona

na de hidrógeno.

Estos resultados parecen indicar que los productos intermedios, formados en el proceso de adsorción del metanol, pueden en parte desorberse por polarización o hidrogenación catódica.

Por todas estas razones, el hecho de que la corriente no-estacionaria de adsorción sea negativa para $V_{ad} \leq 150$ mV no excluye ni elimina la posibilidad de una deshidrogenación inicial de la molécula de metanol. La ionización del hidrógeno atómico formado en una reacción de deshidrogenación es en esta zona de potenciales una reacción lenta. No se debe olvidar por otro lado, que la superficie del electrodo de Ir, aún en la zona de adsorción-desorción de hidrógeno, contiene una cierta cantidad de óxido superficial no-reducido, cuya presencia, sin duda alguna, influye sobre el valor de esta corriente no-estacionaria.

VIII. 2. 3. Medidas por saltos de potencial

Se trató de aplicar esta técnica con la finalidad de conseguir una mejor definición de las zonas de potencial a las cuales se oxida preferencialmente la especie adsorbida.

Al finalizar la etapa de adsorción ($V_{ad} = 0$ mV; $t_{ad} = 10$ min) se enviaba un impulso de potencial para producir el salto $V_{ad} \rightarrow V_{ox}$, para valores de V_{ox} entre 330 y 960 mV. La carga de oxidación del compuesto adsorbido, ΔQ_{ad} , resultó ser negativa para V_{ox} menor o igual a 860 mV y positiva para saltos de potencial mayores, lo que demuestra que la velocidad de la transición eléctrica es demasiado elevada para que la oxidación de la especie adsorbida pueda realizarse sin una sobretensión tan alta. Por otro lado, se pone de manifiesto, que la especie orgánica está fuertemente adsorbida, hasta el punto de que su presencia sobre la superficie inhibe en parte la oxidación propia del electrodo, confirmando con ello los resultados anteriores.

VIII. 3. CINETICA DE ADSORCION

Se llevó a cabo esencialmente por la técnica potenciodinámica a $V_{ad} = 0$ mV y tiempos de adsorción comprendidos entre 10 seg. y 30 min., procediendo según el esquema (8.1).

Los voltamogramas expuestos en la figura 30 han sido obtenidos para tiempos de adsorción entre 1 y 30 min. ($v = 10$ mV/seg). El área anódica de las curvas aumenta al crecer el tiempo de adsorción y alcanza una estabilidad a $t_{ad} = 20$ min. En otros casos, para estados de activación del electrodo diferentes, la saturación superficial se alcanza al cabo de 10 min. de adsorción.

Repitiendo las medidas en idénticas condiciones experimentales para distintos grados de activación superficial del electrodo, se observó que lo que mas influía sobre ΔQ_{ad} era el tiempo transcurrido entre la aplicación del tratamiento de activación superficial y el momento de llevar a cabo la medida de adsorción. Independientemente del grado de activación superficial del electrodo, las variaciones en las cantidades de metanol adsorbido, (ΔQ_{ad}), se debían ante todo a las fluctuaciones del estado energético de la superficie electródica, dependiente del nivel de "envenenamiento" o "envejecimiento" de la misma.

Algunos de los valores de ΔQ_{ad} alcanzados después de un tiempo de adsorción de 10 min., para electrodos de Ir llevados a distintos grados de activación superficial se exponen en la tabla VIII.

Se observa que la variación de las cantidades ΔQ_{ad} no guarda una relación directa con el grado de activación superficial del electrodo y depende, como ya se ha dicho, de otros factores que caracterizan también el estado de la superficie electródica (compárese los electrodos 6 y 7 de la tabla VIII).

La cantidad de especie adsorbida ΔQ_{ad} crece rápidamente en los primeros tiempos de adsorción, para alcanzar a tiem

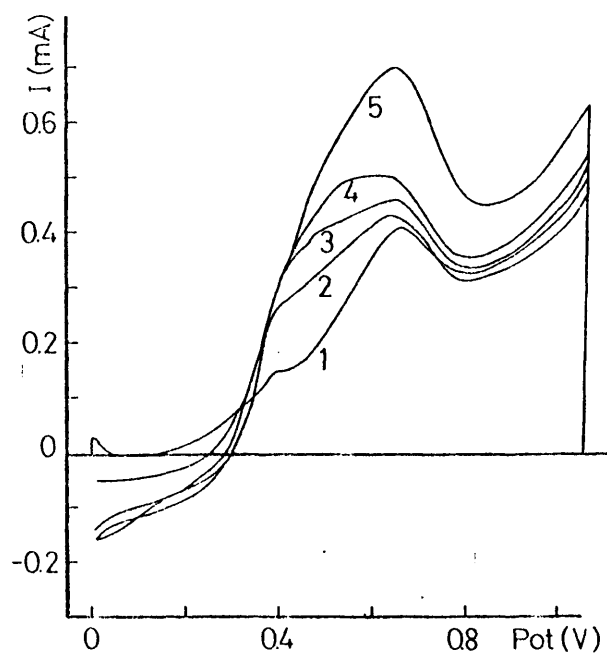


FIGURA 30 Voltamogramas obtenidos según el esquema (8.1) para:
 t_{ad} = 1: HClO_4 1N; 2: 1min; 3: 5min; 4: 10min; 5: 20 y 30 min
 en CH_3OH 1M; V_{ad} = 0 mV; V_a = 1100 mV; v = 10 mV/seg

pos de adsorción cercanos a 10 min. un estado de equilibrio. En la figura 31 se encuentra representada la curva que describe la cinética de adsorción para el electrodo número 6 de la tabla VIII.

TABLA VIII

Carga eléctrica de adsorción (ΔQ_{ad}) para diferentes estados superficiales del electrodo de Ir

| electrodo | $Q_o(mC)$ 115 - 860 mV | $\Delta Q_{ad}(mC)$ 115 - 860 mV |
|-----------|---------------------------|-------------------------------------|
| 1 | 3.384 | 3.012 |
| 2 | 6.588 | 1.356 |
| 3 | 7.440 | 3.48 |
| 4 | 12.00 | 2.34 |
| 5 | 19.00 | 3.00 |
| 6 | 21.36 | 4.68 |
| 7 | 21.36 | 3.66 |

$V_{ad} = 0mV$; $t_{ad} = 10 \text{ min.}$; $C_M = 1M$
electrodo recién activado

La relación de la figura 31 expresada en coordenadas ΔQ_{ad} vs. $\log t_{ad}$ da para tiempos de adsorción inferiores a 10 min una recta, cuya pendiente por década de tiempo de adsorción varía entre 2.4 y 2.6 para una serie de siete experiencias completas, realizadas con el electrodo de Ir en distintos grados de activación.

La relación lineal entre ΔQ_{ad} y $\log t_{ad}$ parece indicar que la velocidad de adsorción del metanol se adapta a la ecuación cinética de Elovich, cuya forma simplificada se escribe:

$$\theta_{org} = C^{te} + \frac{1}{\alpha_f} \log t \quad (8.8)$$

con $V_{ad} = \text{constante}$ y $C_M = \text{constante}$ y

$$\text{si se cumple que: } \theta_{org} \approx (\Delta Q_{ad}) \quad (8.9)$$

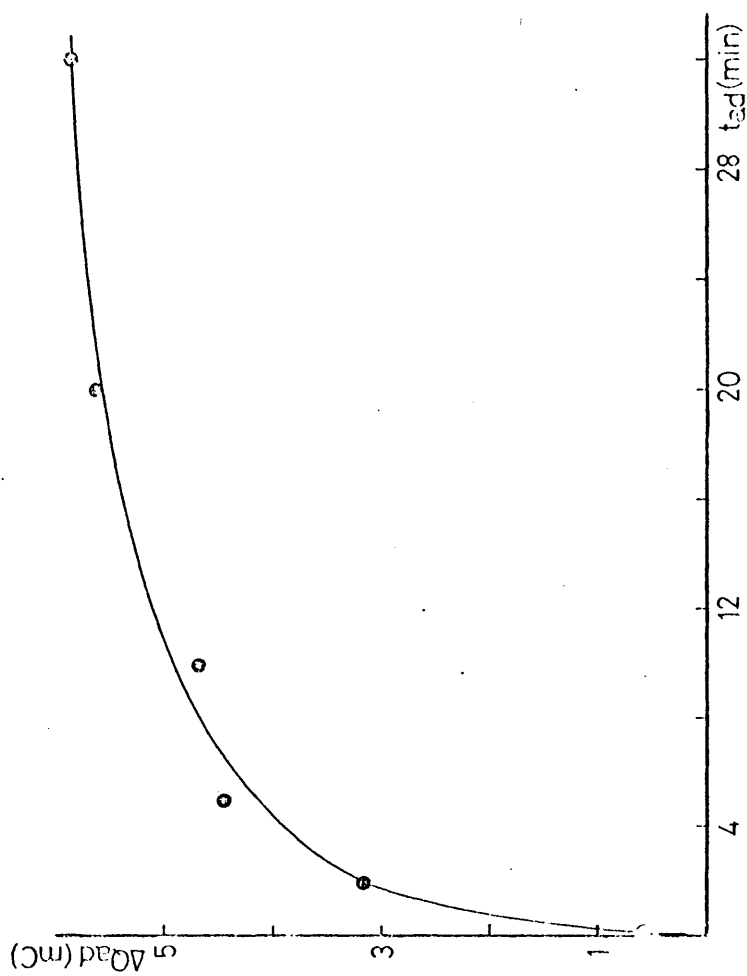


FIGURA 31 Cinética de adsorción

Q_{ad} (115 y 1100 mV); $V_{ad} = 0$ mV; $v = 10$ mV/seg

es decir, si existe una relación de equivalencia entre el recubrimiento superficial por el compuesto orgánico (θ_{org}) y la carga eléctrica consumida en la oxidación de este.

La equiparación (8.9) equivale a suponer que las cantidades ΔQ_{ad} dependen únicamente de las particularidades de la cinética de adsorción. Ciertos datos experimentales muestran, sin embargo, que estas cantidades dependen también de las condiciones en que se lleve a cabo la oxidación electroquímica del metanol adsorbido. Así, los datos expuestos en la Tabla IX señalan que el valor de ΔQ_{ad} puede variar bastante cuando se obtiene por un barrido de baja velocidad.

TABLA IX

Q_{ad} para diferentes velocidades de barrido

| v [mV/seg] | $\Delta Q_{ad}(mC)$ [115 - 1100 mV] | V (mV) [para I_{max}] |
|-----------------|--|-------------------------------|
| 2 | 7.92 | 410 - 460 |
| 10 | 3.84 | 470 - 530 |
| 50 | 3.36 | 530 - 590 |

La velocidad del barrido empleado para oxidar el metanol adsorbido influye también sobre el valor del potencial al cual aparece la intensidad máxima (I_{max}) de oxidación, tal como lo muestra la Tabla IX. Del mismo modo, al aumentar el tiempo de adsorción el potencial de I_{max} se desplaza anódicamente, obteniendo, por ejemplo, 470 mV para $t_{ad} = 30$ seg contra 570 mV para $t_{ad} = 20$ min, aproximadamente.

También se ha observado, que la zona de potenciales de oxidación del metanol adsorbido en la curva de barrido finaliza a 700 mV para $v = 2$ mV/seg mientras que para $v \geq 10$ mV/seg se prolonga hasta el potencial límite de barrido (1100mV).

Estos resultados tienden a demostrar que la oxidación anódica del compuesto adsorbido es una reacción lenta; por otro la

do sugieren que en el transcurso de la adsorción se forman distintas especies adsorbidas que se oxidan a continuación más o menos fácilmente.

La composición de estas especies intermedias, por razones obvias, resulta difícil de deducir. Mediante un simple cálculo (área = 3.54 cm^2 ; $R = 1.25$; $Q_H = 278 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$) se deduce que la carga $\Delta Q_{ad} = 7.92 \text{ mC}$, obtenida en condiciones óptimas de adsorción y oxidación, correspondería a la transferencia de 1.1 e.p.s.; siempre y cuando la oxidación de la molécula de metanol sea completa (6 e) y su estructura no se altere durante la adsorción; de lo contrario el número de e.p.s. sería mucho más elevado (hasta 6). Por otro lado, la formación, en el proceso de oxidación, de compuestos intermedios estables y solubles, repercutiría indirectamente en el valor del ΔQ_{ad} medido al producirse una reoxidación de los sitios superficiales liberados.

IX REDUCCION DE LA CAPA DE OXIDO
SUPERFICAL POR EL METANOL

El estudio de la interacción del óxido superficial del electrodo de Ir con el metanol ha sido abordado por dos técnicas electroquímicas distintas que describen dos situaciones experimentales también distintas, y que consisten en:

1. - observación de la caída libre de potencial en circuito abierto (c. a.) para un electrodo previamente oxidado, y
2. - valoración, mediante reducción galvanostática, de la cantidad de óxido consumido en la reacción con metanol bajo polarización anódica.

IX. 1. CAIDA LIBRE DE POTENCIAL EN CIRCUITO ABIERTO

La reducción del óxido superficial del electrodo de Pt por un reductor orgánico presente en el electrolito en condiciones de c. a. ha sido bastante estudiada, como lo demuestra el número de trabajos publicados sobre el tema (86-91), para no citar más que algunos ejemplos. En casi todos los casos, la variación del potencial del electrodo con el tiempo en c. a. sigue en grandes líneas el trazado de la curva de la figura 32, obtenida en este trabajo. Si el potencial al que ha sido polarizado previamente el electrodo corresponde a la formación de óxido superficial, se observa al abrir el circuito de polarización varios cambios sucesivos en la forma de la curva V-t, iniciada por una caída rápida a-b, posteriormente un peldaño b-c, cuya longitud da la medida del tiempo de transición, τ , seguida por una caída rápida de potencial c-d, que alcanza un mínimo en el punto d.

La aparición del mínimo d se relaciona generalmente con la deshidrogenación de la molécula del compuesto orgánico producida por una aceleración de la adsorción de este compuesto sobre la superficie electródica recién reducida (86-89).

La relación entre la deshidrogenación de la molécula orgánica y el mínimo de potencial quedó confirmada en las medidas llevadas a cabo con envenenamiento del electrodo de Pt por Hg y As (88).

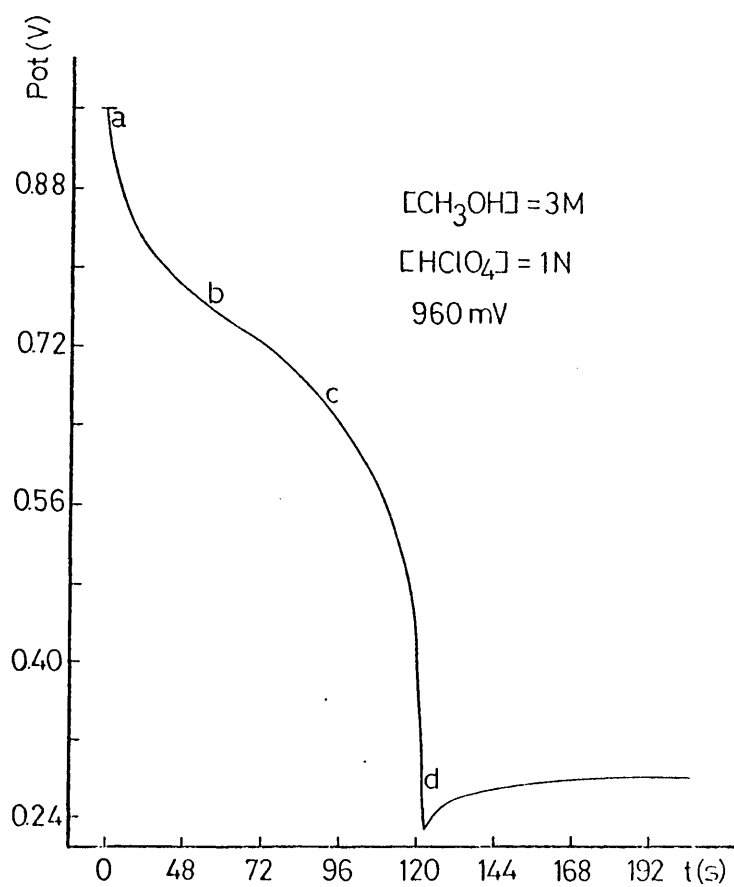


FIGURA 32 Caída de potencial en circuito abierto

La adsorción de estos dos elementos sobre la superficie del Pt modifica de un modo selectivo y opuesto la energía del enlace superficie- H_{ad} . Cuando esta interacción aumenta se favorece la deshidrogenación y aparece un mínimo en la curva $V-t$. Se puede concluir, que la presencia de este mínimo de potencial dependerá tanto de la naturaleza química del compuesto orgánico, como del estado superficial del electrodo y por tanto, también, de todas aquellas variables experimentales que inciden y modifican ese estado y que a veces se escapan al control del investigador.

IX. 1. 1. Procedimiento experimental

Mediante un barrido de potenciales en la solución de fondo se lleva al electrodo al potencial de oxidación, V_{ox} , se para el barrido, se introduce la solución de metanol y al cabo de un tiempo corto (10 seg.) se desconecta el electrodo del circuito de polarización. La caída de potencial con el tiempo de circuito abierto, t_{ca} , se inscribe en un registro potenciométrico, realizando las medidas a varias concentraciones de metanol y potenciales de oxidación.

El tiempo de transición, τ , se mide del modo habitual en estos casos.

IX. 1. 2. Tratamiento de la curva $V-t$

Las variaciones sucesivas en la forma de la curva $V-t$ están vinculadas al cambio de mecanismo a través del cual transcurre la reacción de oxidación del compuesto orgánico. Se distinguen tres zonas: a-b; b-c y c-d, separadas por dos inflexiones, resultando la segunda derivada de la función $V = f(t)$ de signo opuesto para la primera y tercera zona. Así, para a-b, $d^2V/dt^2 > 0$ mientras que para c-d, $d^2V/dt^2 < 0$.

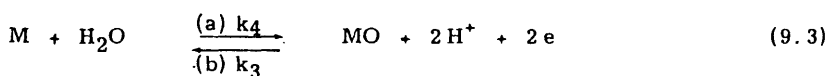
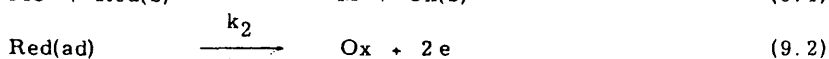
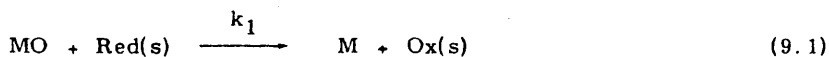
En la mayor parte de los trabajos publicados sobre el tema se admite que en el tramo a-b de la curva de caída de potencial en c.a., cuando el recubrimiento del óxido es máximo, predomina la reacción química entre el reductor y el óxido superficial, mientras que en la zona

c-d, al quedar la superficie libre de óxido, la oxidación anódica del reductor es la reacción predominante.

El tratamiento matemático de la curva V-t que permite diferenciar entre ambos posibles mecanismos de reacción: químico o electroquímico, ha sido desarrollado por Christov(60-63) para el electrodo de Pt.

Los supuestos sobre los que se basa este tratamiento son en grandes líneas aceptables para el Ir, con cierta reserva en lo que concierne a la aplicación de las condiciones de adsorción de Temkin.

El tratamiento desarrollado en (60) supone que sobre el electrodo transcurren simultáneamente las siguientes reacciones parciales:



Correspondiendo cada reacción parcial a:

(9.1) interacción química entre el óxido superficial y el reductor presente en la solución

(9.2) oxidación anódica del reductor adsorbido

(9.3) oxidación y reducción electroquímica del electrodo.

Los electrones liberados en la reacción (9.2) serán consumidos en la reacción (9.3. b), para satisfacer la condición de $i_a = i_c$.

La deducción de las ecuaciones cinéticas se basa en los siguientes supuestos:

1. - la oxidación anódica del reductor esté controlada por la velocidad de su adsorción sobre el electrodo
2. - la oxidación (reducción) del electrodo transcurra en varias etapas, siendo la primera transferencia electrónica la etapa determinante
3. - el proceso de adsorción se adapte a las condiciones de Temkin,

despreciando en la ecuación cinética los términos lineales de recubrimiento de óxido.

Las ecuaciones cinéticas serán:

$$v_1 = k_1 C \exp g \theta \quad (9.4)$$

$$v_2 = k_2 C \exp g(1 - \theta) \quad (9.5)$$

$$v_3 = k_3 \exp g \theta \exp [-(1 - \alpha) f V] \quad (9.6)$$

$$v_4 = k_4 \exp(1 - \theta) \exp \alpha f V \quad (9.7)$$

en donde:

θ : recubrimiento superficial de óxido

g : factor de heterogeneidad

$f = F/RT$

C : concentración del reductor

k_1, k_2, k_3, k_4 : constantes de velocidad de las reacciones

La velocidad neta total, v_t , de la reacción de reducción del óxido superficial vendrá dada por:

$$v_t = i_t/zF = k(d\theta/dt) = v_1 + v_3 - v_4 \quad (9.8)$$

De las condiciones de c.a., se tiene:

$$\Sigma i_p = zFv_2 - 2Fv_3 + 2Fv_4 = 0 \quad (9.9)$$

Introduciendo los valores de las velocidades parciales, combinando las ecuaciones (9.8) y (9.9), e integrando la ecuación final, se obtiene una relación matemática que expresa la variación del potencial del electrodo, V , con el tiempo en c.a., t_{ca} . Así, la relación simplificada para el caso de un mecanismo químico es:

$$V = B - a \log t - b \log C \quad (9.10)$$

siendo:

$$\left. \begin{aligned} a &= \left(\frac{\partial V}{\partial \log t} \right)_C = -2 \cdot 2.3/f = -0.12 \text{ V} \\ b &= \left(\frac{\partial V}{\partial \log C} \right)_t = -2 \cdot 2.3/f = -0.12 \text{ V} \\ \left(\frac{\partial \log t}{\partial \log C} \right)_V &= -1 \end{aligned} \right\} \text{ si } k_2 C \ll k_4 \exp \alpha fV \quad (9.11)$$

y:

$$\left. \begin{aligned} a &= \left(\frac{\partial V}{\partial \log t} \right)_C = -3 \cdot 2.3/(1 - \alpha) f \\ b &= \left(\frac{\partial V}{\partial \log C} \right)_t = -2 \cdot 2.3/(1 - \alpha) f \\ \left(\frac{\partial \log t}{\partial \log C} \right)_V &= -3/2 \end{aligned} \right\} \text{ si } k_2 C \gg k_4 \exp \alpha fV \quad (9.12)$$

Cuando predomina un mecanismo electroquímico, se obtiene la relación:

$$V = B' - a' \log C - b' \log(\tau - t) \quad (9.13)$$

con valores de las constantes:

$$\left. \begin{aligned} a' &= \left(\frac{\partial V}{\partial \log C} \right)_t = 2 \cdot 2.3/f = 0.12 \text{ V} \\ b' &= \left(\frac{\partial V}{\partial \log(\tau - t)} \right)_C = 2 \cdot 2.3/f = 0.12 \text{ V} \\ \left(\frac{\partial \log(\tau - t)}{\partial \log C} \right)_V &= -1 \end{aligned} \right\} \text{ si } k_2 C \ll k_4 \exp \alpha fV \quad (9.14)$$

o bien:

$$\begin{aligned}
 a' &= \left(\frac{\partial V}{\partial \log C} \right)_t = 2.3/(1-\alpha)f \\
 b' &= \left(\frac{\partial V}{\partial \log(\tau - t)} \right)_C = 2.3/(1-\alpha)f \\
 \left(\frac{\partial \log(\tau - t)}{\partial \log C} \right)_V &= -1/2
 \end{aligned}
 \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{si } k_2 C \gg k_4 \exp \alpha f V \\ (9.15) \end{array}$$

IX.1.2.1. Sección a-b

Esta zona aparece bien marcada para potenciales de oxidación superiores a 860 mV, a potenciales menores no existe, decayendo la curva V-t lentamente hasta potenciales de electrodo cercanos a 400 mV (punto c) y corresponde a un recubrimiento superficial alto de óxido.

Los resultados experimentales obtenidos para $V_{ox} = 960$ mV muestran que $(\partial V / \partial \log t)_C \approx -0.12$ V (figura 33), desviándose la pendiente hacia valores mayores al aumentar la concentración de metanol, del mismo modo que para el Pt(63) y el Au(65), y disminuyendo para potenciales de oxidación menores.

La pendiente $(\partial \log t / \partial \log C)_V$ da un valor de -0.92 para $V_{ox} = 960$ mV y de -0.88 para $V_{ox} = 760$ mV, valores que tienden a -1 (figura 34).

El valor de la pendiente $(\partial V / \partial \log C)_t = 0.1V$ (figura 35), coincide también con el valor teórico para el mecanismo expresado por las relaciones (9.11).

Del conjunto de estos resultados se deduce que en el intervalo de potencial a-b la reacción de oxidación del metanol transcurre por un mecanismo químico, mediante interacción directa con el óxido superficial.

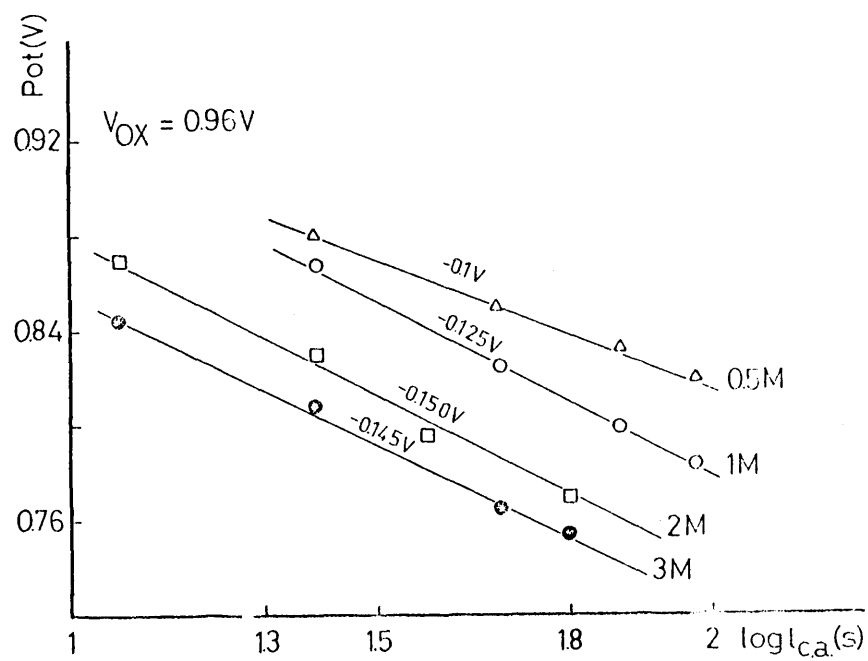


FIGURA 33 Relación entre potencial y tiempo de c.a. para distintas concentraciones de metanol. $V_{OX} = 960 \text{ mV}$.



BIBLIOTECA

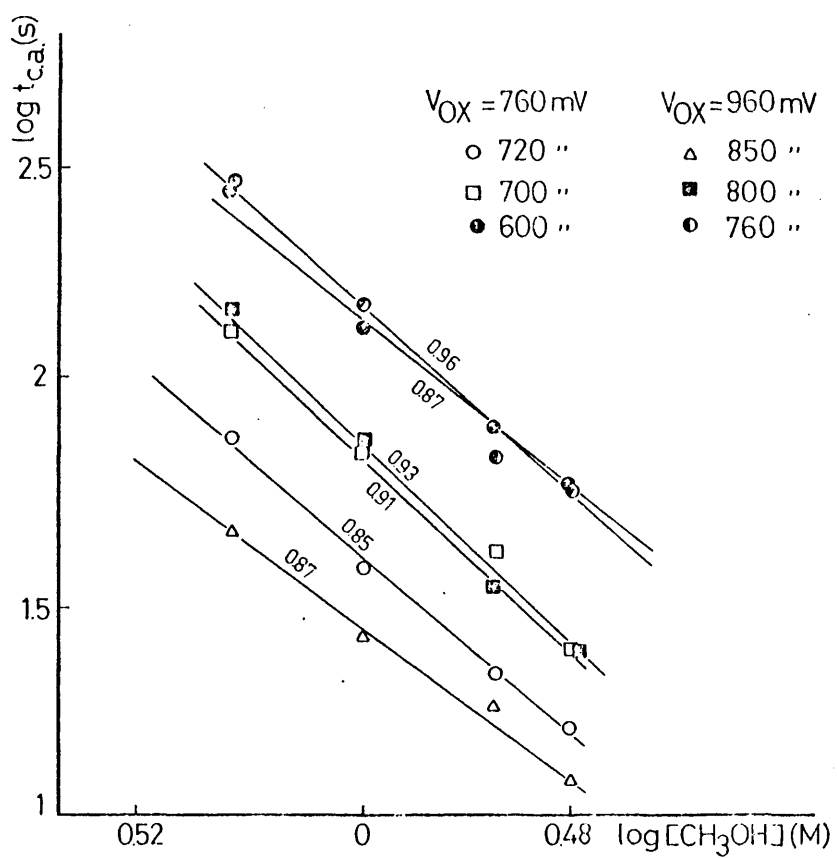


FIGURA 34 Relación entre t_{ca} y concentración de metanol a distintos potenciales de c.a., para $V_{OX} = 760$ y 960 mV .

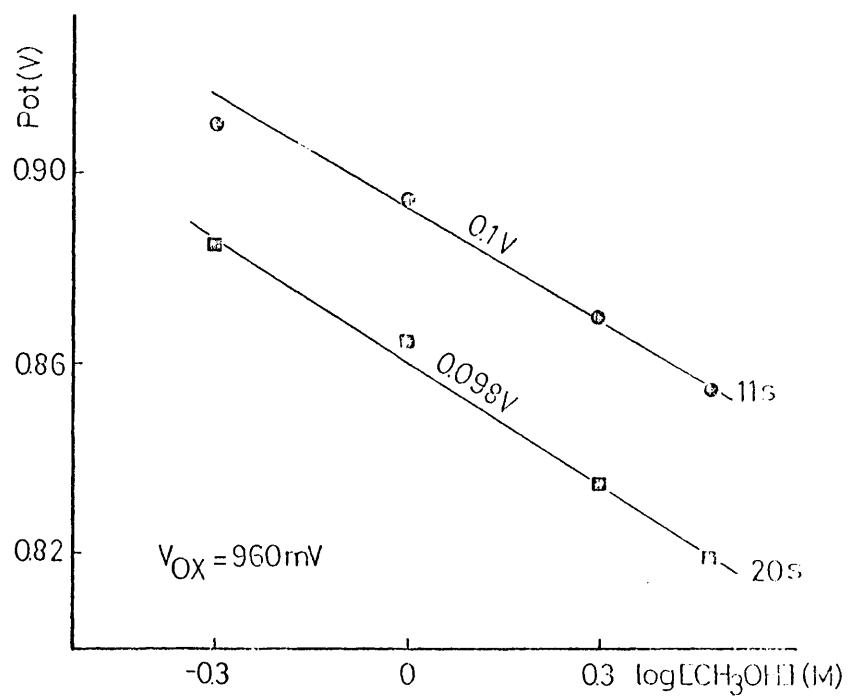


FIGURA 35 Relación entre V_{ca} y concentración de metanol para t_{ca} constante. $V_{OX} = 960 mV$

IX.1.2.2. Sección b-c

En esta zona de la curva $V-t$, al ir disminuyendo el recubrimiento de óxido en el electrodo, las velocidades de las reacciones química y electroquímica se hacen comparables, por lo que no se puede obtener una solución analítica de la ecuación cinética general.

IX.1.2.3. Sección c-d

Una vez superado el potencial en el punto de inflexión c (figura 32), se entra en una zona de potenciales de inestabilidad electroquímica del óxido superficial, acelerándose la reacción de oxidación electroquímica del metanol. De la representación gráfica de V vs. $\log(\tau-t)$ (figura 36) se obtiene para distintas concentraciones de metanol una serie de rectas con cambio de pendiente. Considerando únicamente la parte rectilínea correspondiente a los potenciales de electrodo mas bajos (recubrimiento superficial de óxido menor), se tiene un valor promediado de las pendientes para diferentes concentraciones de metanol de $b' = 0.248$ V, que coincide con el valor teórico de la relación (9.15), cuando la velocidad de la reacción anódica del metanol es superior a la de oxidación del electrodo. Los resultados son similares para ambos potenciales de pre-oxidación: 960 y 760 mV y, por lo tanto, independientes de los procesos transcurridos con anterioridad.

Sin embargo, el valor de la pendiente $-\frac{\partial \log(\tau-t)}{\partial \log C}_V = -0.5$ no se alcanza en este caso. Se ha encontrado que la pendiente va decreciendo a medida que el potencial de c.a. se hace menos anódico. La lectura de los tiempos t_{ca} próximos al tiempo de transición τ , e inferiores a este, es insegura y difícil de llevar a cabo.

IX.1.3. Variación de τ con los distintos parámetros experimentales

Según (61) el tiempo de transición, τ , depende de la concentración del agente reductor, del grado de recubrimiento inicial, de la temperatura y de la agitación.

La representación gráfica de $\log \tau$ vs. C_M

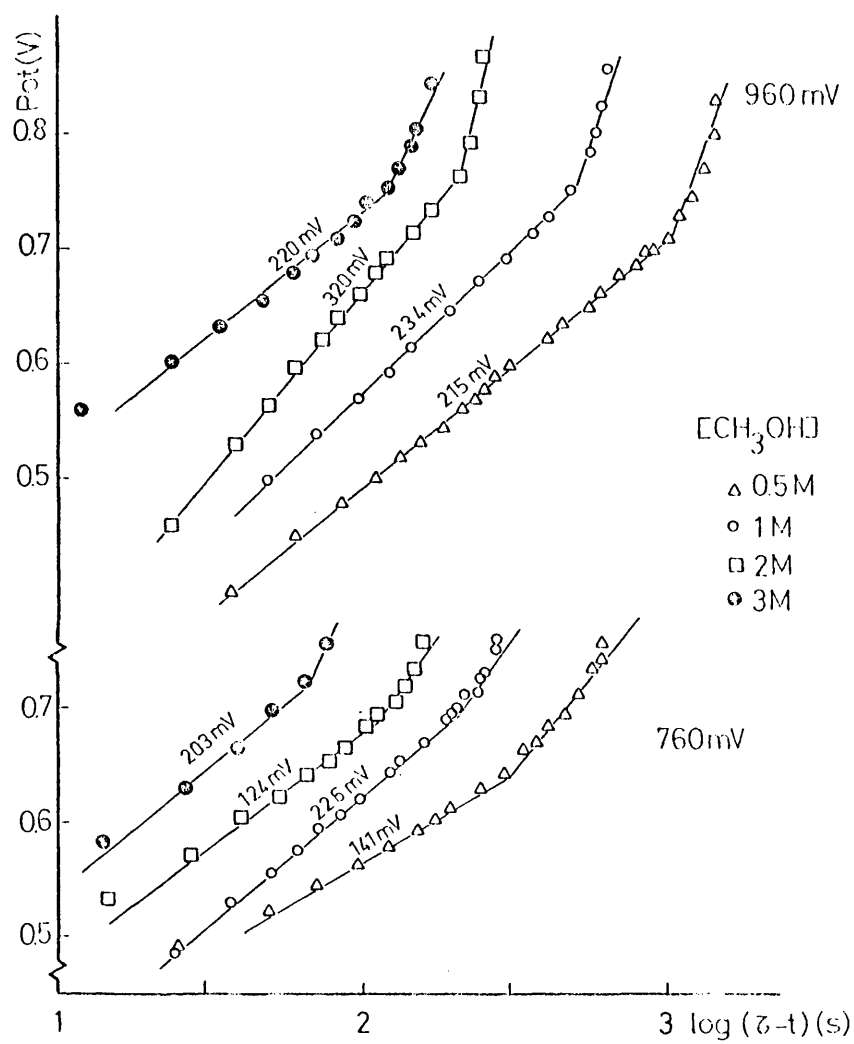


FIGURA 36 Relación entre V_{ca} y $(\tau - t)$ para distintas concentraciones de metanol a $V_{ox} = 760$ y 960 mV.

es lineal (figura 37), obteniéndose una pendiente de -1.17 y -1.16 para $V_{ox} = 960$ y 760 mV respectivamente, siendo -1 el valor teórico.

Al aumentar el valor del potencial de polarización anódica crece el tiempo de transición, τ , como se observa de las curvas de caída libre de potencial de la figura 38. Se obtiene una relación lineal entre $\log \tau$ y $\log V_{ox}$ (figura 39) para potenciales superiores a 760 mV, hecho que confirma el crecimiento lineal de la capa de óxido superficial con el potencial anódico. Para potenciales inferiores las curvas de caída libre se reproducen bastante mal, la transición es más rápida y el hecho de que la capa superficial esté formada por oxígeno y oxhidrilo adsorbidos o sea, por especies oxigenadas ciertamente inestables contribuye, sin duda alguna, a falta de reproducibilidad en las medidas.

En la figura 40 b se representa la carga eléctrica, Q_r , relacionada con la cantidad de óxido que queda en la superficie después de un tiempo, t_{ca} , de permanencia del electrodo en c.a.. Las cantidades Q_r se determinan por reducción catódica con impulsos de corriente de 5 mA enviados después de haber dejado el electrodo distintos tiempos en c.a.

Se observa que al cabo de 120 seg de permanencia en c.a. la capa de óxido ha sido consumida casi por completo. La caída de Q_r con t_{ca} es ligeramente mayor a 960 mV que a 760 mV, observándose en ambos casos una aceleración de la reacción al disminuir la cantidad de óxido. Esta aceleración, que en la figura 40b se refleja por un cambio de pendiente, se produce cuando ha sido reducido cerca del 33% del óxido inicialmente presente para el caso de $V_{ox} = 760$ mV y del 40% para $V_{ox} = 960$ mV. El descenso final de Q_r , cuando esta cantidad tiende a cero, se traduce en la curva $V-t$ (figura 40a) en un desplazamiento rápido del potencial. La velocidad inicial de la reacción de reducción es de $-50 \mu A$ y $-33 \mu A$ para 960 y 760 mV, respectivamente.

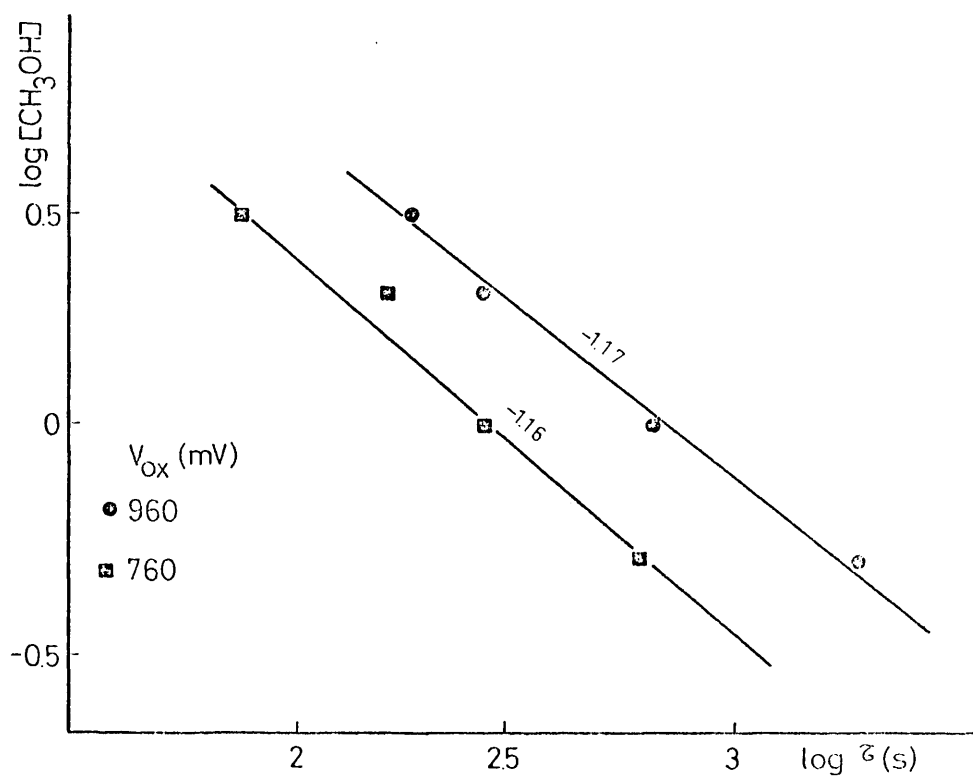


FIGURA 37 Relación entre concentración de metanol y τ para $V_{\text{ox}} = 760$ y 960 mV

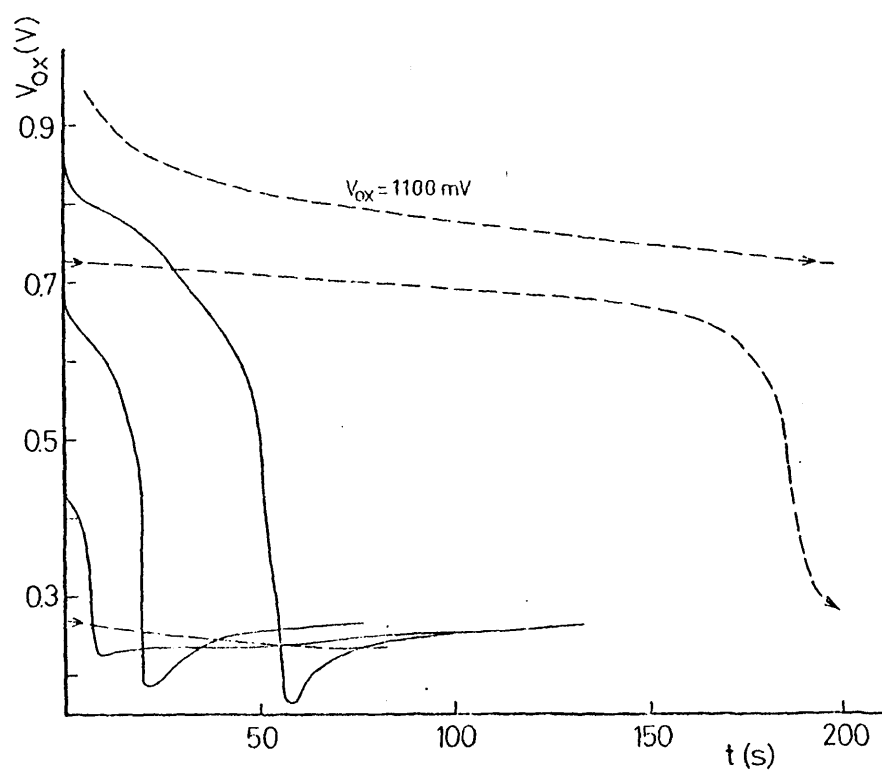


FIGURA 38 Caidas de potencial en c. a. para $V_{ox} = 1100; 860;$
 680 y 430 mV. medio: HClO_4 1N + CH_3OH 1M

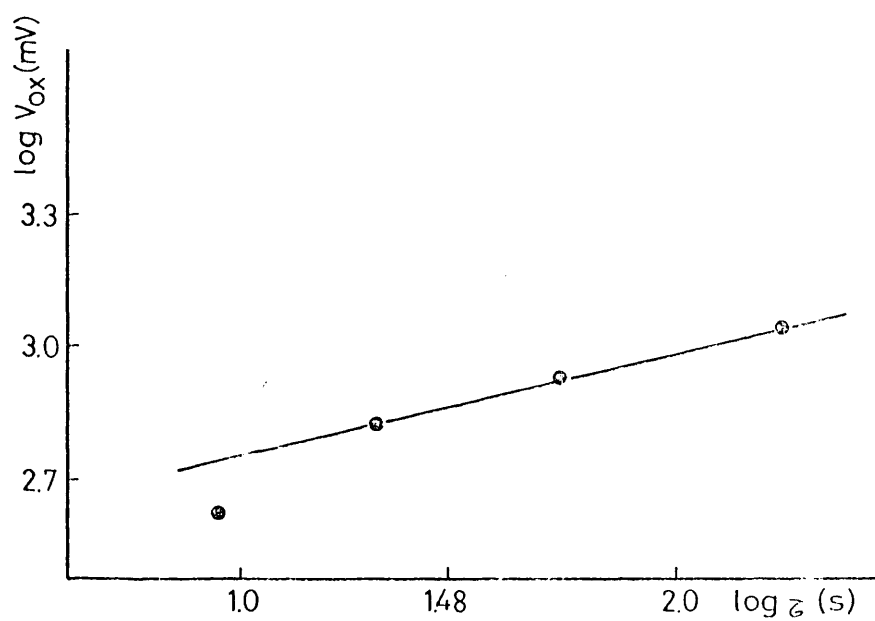


FIGURA 39 Relación entre V_{ox} y τ
medio: HClO_4 1N + CH_3OH 1M

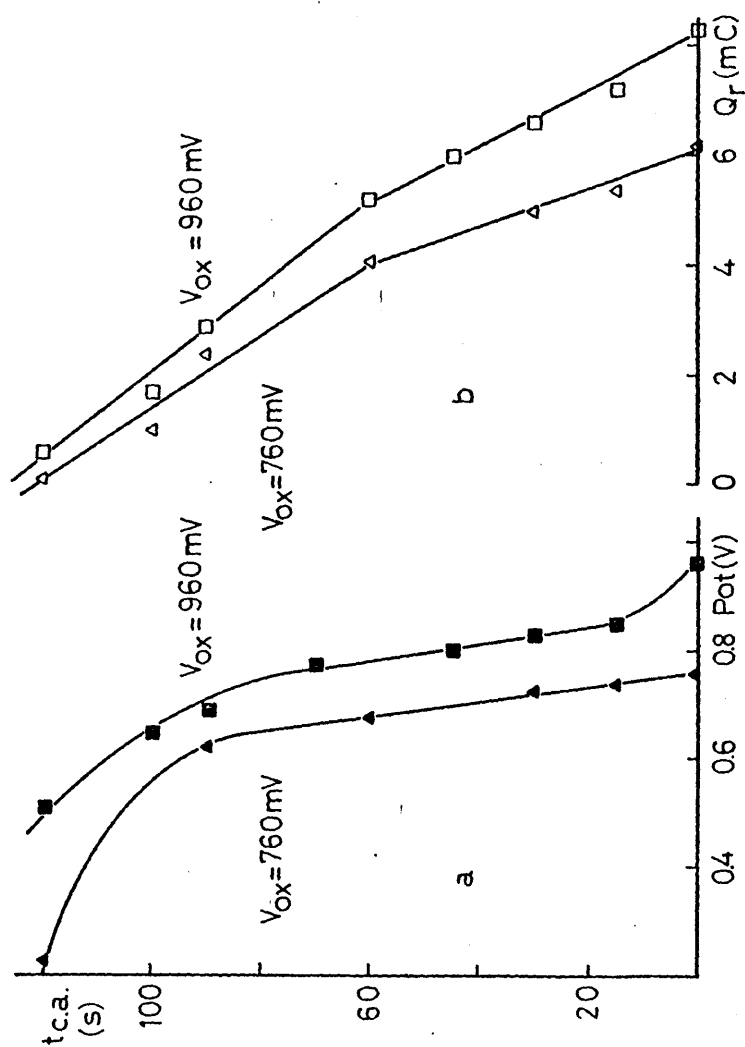


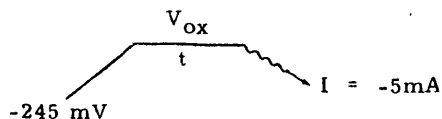
FIGURA 40 Medidas de caída de potencial en c.a. con un tiempo dado de reacción, t_{ca} , y posterior evaluación de Q_r .

IX. 2. INTERACCION DEL OXIDO SUPERFICIAL CON EL METANOL EN CONDICIONES DE POLARIZACION ESTACIONARIA

Recientemente han aparecido varios trabajos (30, 67, 92, 93) en los que se examina la interacción que tiene lugar durante la electro-oxidación del compuesto orgánico, entre este compuesto y las capas de óxido superficial de distintos electrodos. Se deduce, que la magnitud de la interacción entre ambos compuestos (orgánico y óxido) y el mecanismo por el cual se desarrolla la reacción dependen de numerosos factores, tales como concentración y naturaleza química del compuesto orgánico, cantidad y tipo de óxido, medio electrolítico etc.

IX. 2. 1. Procedimiento experimental

La determinación de la cantidad de óxido superficial reducido por el metanol durante la polarización anódica del electrodo se llevó a cabo mediante una técnica experimental mixta, de barrido de potencial e impulso de corriente de reducción, procediendo según el esquema siguiente:



Mediante un barrido de potencial con velocidad de 10 mV/seg se lleva el electrodo hasta el valor de potencial de polarización, V_{ox} , previamente seleccionado. Al cabo de un tiempo de reacción, t , variable en estas medidas, se impone una corriente catódica para reducir el óxido superficial remanente.

Se registra la curva de carga catódica y se calculan los tiempos de transición y cargas eléctricas asociadas a la reducción del óxido superficial. La curva de descarga presenta una sola onda de reduc

ción, con un potencial de onda cercano a 600 mV, dependiendo éste del valor del potencial de oxidación y del tiempo de reacción, no así de la concentración de metanol.

Se procedió a seleccionar el valor de la intensidad del impulso de corriente, realizando varias medidas en la solución de fondo y en la solución de metanol, con valores de I comprendidos entre 1 y 100 mA y variando posteriormente algunos parámetros experimentales, tales como V_{ox} , t , y estado de activación del electrodo. Con esta serie de medidas experimentales se deseaba adquirir la certeza de que los datos que se obtengan no estarán influenciados por la transición galvanostática y dependerán exclusivamente del proceso estacionario que ocurre a V_{ox} .

Así, se observa, que las cargas de reducción, Q_r , en la solución de metanol se mantienen constantes para intensidades de corriente inferiores a 10 mA, a pesar de que en la solución de fondo decrecen al subir la intensidad del impulso. Se selecciona un valor de $I = 5$ mA para los impulsos galvanostáticos. Los tiempos de transición de la zona de adsorción de hidrógeno de la curva de descarga crecen ligeramente con V_{ox} y disminuyen con el aumento de la concentración de metanol. La pendiente en el tramo de la curva de descarga que corresponde a la llamada "zona de la doble capa electroquímica", es mayor en la solución de metanol que en el electrolito base, pero tiende a disminuir con el tiempo t de reacción a V_{ox} y con el potencial de oxidación.

IX. 2. 2. Potenciales de oxidación

Para determinar si el cambio de técnica experimental en el transcurso de las medidas influía de modo importante sobre los resultados, se realizaron varias medidas en la solución de fondo, para potenciales de oxidación variables entre 560 y 1100 mV, calculándose las cargas eléctricas, Q_o , consumidas en el barrido anódico trazado hasta V_{ox} , así como las cargas de reducción Q_r obtenidas de las curvas de descarga. Para todo el rango de potenciales estudiado se consigue una proporcionalidad entre

ambas magnitudes con una relación $Q_o/Q_r \approx 1.6$, distinta de 1 ya que las velocidades de las señales eléctricas en ambas técnicas son ligeramente diferentes.

Repitiendo estas medidas para una solución de metanol 1 M y un tiempo de reacción constante e igual a 30 seg, se obtienen los datos expuestos en la Tabla X.

TABLA X

| V_{ox} (mV) | $(Q_o)_M$ (mC) $\left[v=10 \frac{mV}{seg} \right]$ | $(Q_r)_M$ (mC) $[I=-5mA]$ | Q_r (mC) $[I=-5mA]$ | $(Q_o)_M/(Q_r)_M$ | $-\Delta Q_r$ (mC) |
|------------------|---|---------------------------------|-----------------------------|-------------------|-----------------------|
| 560 | 5.8 | 0.8 | 0.8 | 7.2 | 0.0 |
| 650 | 9.2 | 2.4 | 2.6 | 3.8 | 0.2 |
| 760 | 13.3 | 5.1 | 5.4 | 2.6 | 0.3 |
| 860 | 16.0 | 6.6 | 6.9 | 2.5 | 0.7 |
| 960 | 19.1 | 7.6 | 8.3 | 2.5 | 0.7 |
| 1050 | 25.5 | 8.3 | 9.6 | 3.1 | 1.3 |
| 1100 | 29.4 | 8.7 | 10.7 | 3.4 | 1.6 |

$t = 30 \text{ seg.}; C_M = 1 \text{ M}$
estado del electrodo: $Q_o(115 \text{ a } 860 \text{ mV}) = 11.2 \text{ mC}$

Siendo las cantidades $(Q_o)_M$ y $(Q_r)_M$ las cargas eléctricas de oxidación y reducción respectivamente, obtenidas en la solución con metanol y Q_r la correspondiente a la reducción en el electrolito de fondo.

Al aumentar el potencial anódico del electrodo de Ir crece, como es sabido, el espesor de la capa de óxido superficial al mismo tiempo que se modifica su composición. Sin embargo, este crecimiento no conduce a una inhibición, también creciente, de la reacción de oxidación del

metanol. De ser así se observaría un descenso continuo de la relación $(Q_o)_M/(Q_r)_M$ al aumentar V_{ox} . Según los datos de la Tabla X, aparecen claramente diferenciadas dos zonas de potencial: una en la cual la razón $(Q_o)_M/(Q_r)_M$ va disminuyendo, es decir, a $V_{ox} \leq 760$ mV, y la segunda a $V_{ox} \geq 960$ mV, para las cuales la electro-oxidación de metanol prevalece sobre la reacción competitiva de oxidación del electrodo, hecho que está en total consonancia con las zonas de reactividad que aparecen en la curva de barrido potenciodinámico.

Así mismo, se observa, que al aumentar el potencial de polarización crece la cantidad de óxido reducido, ΔQ_r , por el metanol, o sea, que a mayor recubrimiento superficial de óxido mayor es la cantidad de óxido que se consume en un tiempo de reacción constante.

IX. 2. 3. Tiempos de reacción

Para estudiar la variación de ΔQ_r con el tiempo de polarización se seleccionaron tres valores de potencial de polarización: 560; 760 y 960 mV, y tiempos de reacción comprendidos entre 30 seg, y un máximo de 7200 seg.. Se emplearon para las medidas a 760 y 960 mV varias concentraciones de metanol, desde 0.1 a 5M.

Se ha tenido cuidado de operar siempre con un electrodo que ofreciese, dentro de lo posible, un grado de activación superficial muy similar, intercalando entre cada medida galvanostática barridos de potencial entre -245 y 1100 mV en la solución de fondo, con la doble finalidad de comprobar la total liberación de la superficie electródica por los restos de metanol adsorbido y la posible desactivación de la misma.

La variación de ΔQ_r con el tiempo de reacción para 760 y 960 mV está expuesta en las figuras 41 y 42. Para $V_{ox} = 560$ mV no están representados los resultados ya que a este potencial los ΔQ_r obtenidos son muy pequeños y muy poco reproducibles. Para $V_{ox} = 760$ mV se obtiene, a excepción de la curva a $C_M = 5$ M, una relación lineal entre ΔQ_r y $\log t$ con pendiente creciente con la concentración de metanol.

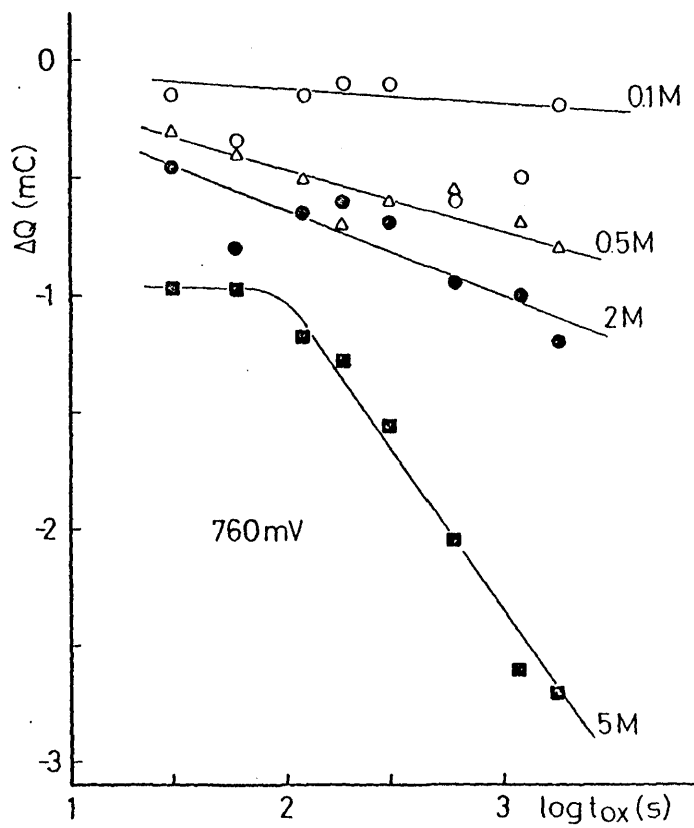


FIGURA 41 Representación de ΔQ vs. $\log t$ para polarización a $V_{ox} = 760$ mV a diferentes concentraciones de metanol

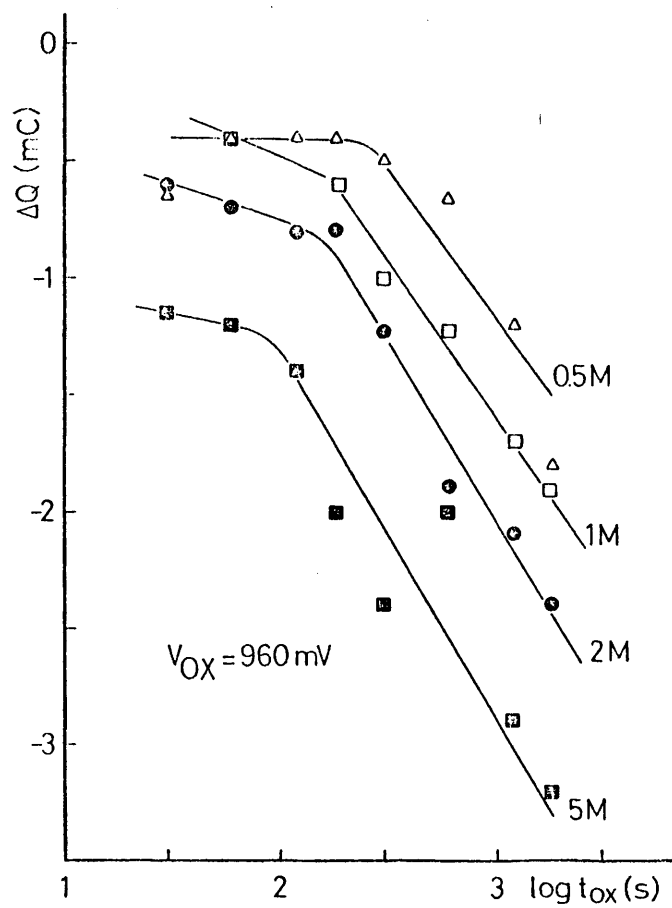


FIGURA 42 Representación de ΔQ vs. $\log t$ para polarización a $V_{OX} = 960$ mV a diferentes concentraciones de metanol

Las rectas obtenidas a 960 mV presentan todas una inflexión con cambio de pendiente a tiempos aproximados de 180 seg.

El crecimiento de ΔQ_r es mas importante a tiempos cortos ($t < 180$ seg.) que a tiempos mayores. Por razones puramente técnicas no se han podido estudiar tiempos inferiores a 30 seg., por eso no se recogen en las figuras 41 y 42 la variación inicial, muy importante, de ΔQ_r . Por otro lado, los datos a tiempos cortos se reproducen bastante mal.

Al parar el barrido de potencial a V_{ox} e iniciar la polarización potencioestática estacionaria se observa un decrecimiento de la corriente anódica, que se produce al interrumpir la aceleración de la reacción impuesta por la aplicación de un potencial anódico creciente. El decrecimiento de esta corriente para $V_{ox} = 760$ mV es más rápido que para $V_{ox} = 960$ mV, estabilizándose a un nivel ligeramente superior a 0 mA. A 960 mV, la intensidad de corriente decae rápidamente en los primeros 60 - 120 seg., más lentamente a continuación, alcanzando al cabo de una hora (3600 seg) aproximadamente un valor estacionario. Se puede decir, que el tiempo que tarda la intensidad de corriente (a $V_{ox} = cte$) en llegar a un valor de equilibrio, es el tiempo que necesitan las especies electroactivas en alcanzar un recubrimiento estacionario que corresponde a ese valor de potencial.

Partiendo del valor de las pendientes de las rectas de las figuras 41 y 42 (Tabla XI) se calcula la velocidad de la reacción de reducción del óxido, v_r , utilizando la relación:

$$v_r = - \frac{d \Delta Q}{d t} = - \frac{d \Delta Q}{d \log t} \cdot \frac{1}{2.3 t} \quad (9.17)$$

En la figura 43 se expone la variación de v_r con la concentración de metanol para ambos potenciales ($V_{ox} = 760$ y 960 mV) y tiempo de reacción constante e igual a 600 seg.

La relación entre la velocidad de reducción (a $V_{ox} = cte$) y la cantidad de óxido consumido se representa en la figura 44, en

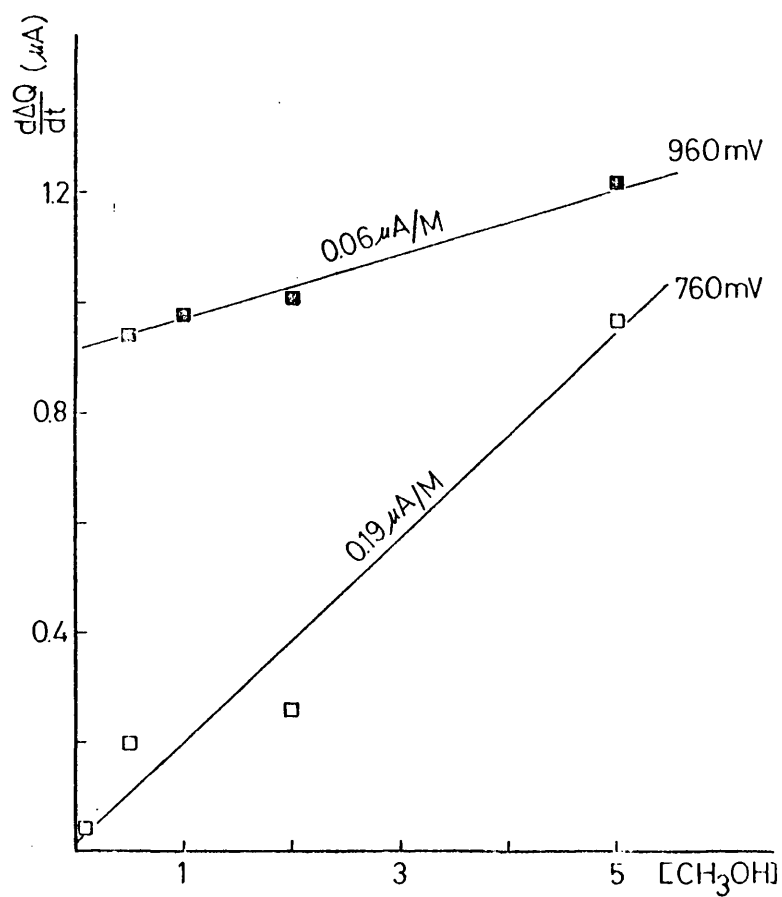


FIGURA 43 Representación de la velocidad de reacción ($d\Delta Q/dt$), frente a la concentración de metanol para $V_{ox} = 760$ y 960 mV y $t_{ca} = 600$ seg.

donde la curva 3 ha sido obtenida a 960 mV y $C_M = 1 M$, con un electrodo de Ir altamente activado, con una carga anódica equivalente a 24 mC, (Q_o entre 115 y 860 mV) o sea, mas del doble de la correspondiente al electrodo de la curva 2. La activación superficial del electrodo aumenta la velocidad de reducción del óxido por el metanol. En las presentes condiciones experimentales (960 mV, $t = 120$ seg, $C_M = 1 M$) se observó un decrecimiento de la cantidad de óxido superficial, expresado en carga eléctrica, del 40% para el electrodo muy activado, contra un 20%, aproximadamente, para un estado intermedio.

TABLA XI

Valores de las pendientes ($d\Delta Q_r/d\log t$) y ($d\Delta Q/d\log(d\Delta Q/dt)$) para distintas concentraciones de metanol, potenciales de oxidación y estados de activación

| C_M | 0.1M | 0.5 M | 1 M | 2M | 5 M | $C_M = 1M$ |
|--|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--|
| mC | $\frac{d\Delta Q_r}{d\log t}$ | $\frac{d\Delta Q_r}{d\log t}$ | $\frac{d\Delta Q_r}{d\log t}$ | $\frac{d\Delta Q_r}{d\log t}$ | $\frac{d\Delta Q_r}{d\log t}$ | $\frac{d\Delta Q_r}{d\log (d\Delta Q_r/dt)}$ |
| $V_{ox} = 760$ mV activación normal | 0.06 | 0.27 | --- | 0.36 | 1.34 | 0.4 |
| $V_{ox} = 960$ mV activación normal | --- | 0.00 1.30 | 0.42 1.36 | 0.42 1.50 | 0.42 1.69 | 0.4 1.3 |
| $V_{ox} = 960$ mV muy activado | --- | --- | 3.1 8.2 | --- | --- | 3.1 7.7 |

El conjunto de estos resultados muestra que al aumentar la carga anódica de óxido, bien por elevación del potencial anódico o por incremento del grado de activación superficial del electrodo, se acelera la reacción de su reducción. La ecuación cinética que describe la velocidad del proceso de reducción, según las relaciones experimentales obtenidas, se escribe:

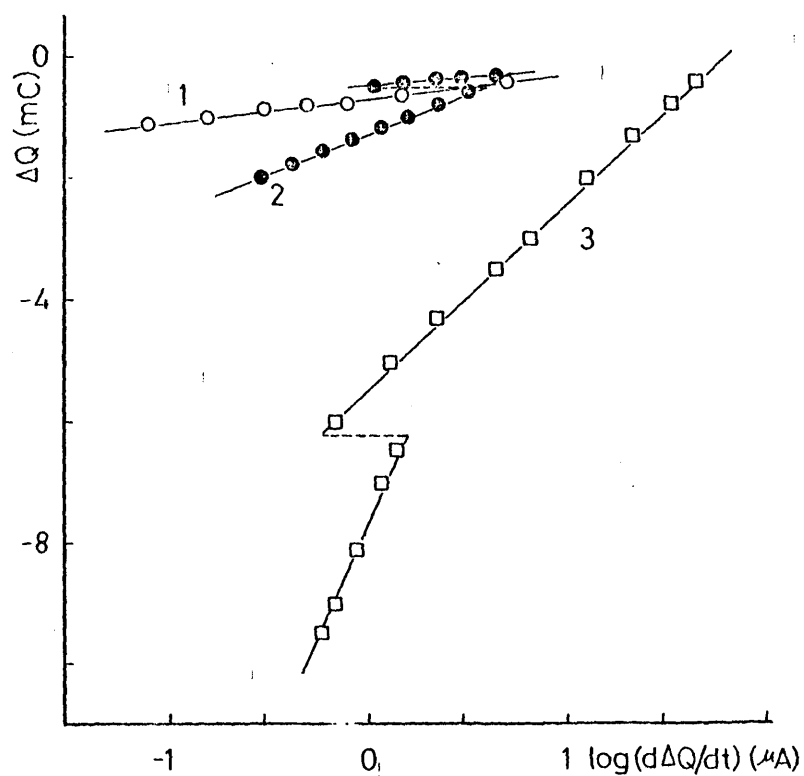


FIGURA 44 Representación de ΔQ vs. $\log(d\Delta Q/dt)$ para:
 1: $V_{ox} = 760 \text{ mV}$; 2: $V_{ox} = 960 \text{ mV}$ y 3: $V_{ox} = 960 \text{ mV}$
 pero el electrodo con una activación superficial (Q_0) dos
 veces la de 1 y 2

$$i_r = - \frac{d\Delta Q}{dt} = v_r^0 C_M \exp(-g' \Delta Q) \quad \text{a } V_{ox} \text{ cte.} \quad (9.18)$$

en donde: g' : es la constante que depende del coeficiente de heterogeneidad superficial y de otros parámetros específicos de la adsorción
 v_r^0 : es la velocidad inicial de reacción.

Por extrapolación de la primera parte de las rectas de la figura 44 a $\Delta Q \rightarrow 0$, se obtiene: $v_r^0 = -50 \mu A$ para los dos valores de potencial y los dos estados de activación superficial, que concuerdan bastante bien con el valor obtenido en las medidas en c. a. .

Al igual que en las medidas de caída libre de potencial, la cantidad de óxido superficial destruido dependerá de la relación que se establezca entre todas las reacciones parciales que concurren, numeradas mas arriba de (9.4) a (9.7), exceptuando la reacción de reducción electroquímica del óxido que en condiciones de polarización anódica se puede despreciar. En las presentes condiciones experimentales la velocidad de la reacción de reducción del óxido vendrá dada por:

$$v_r = v_1 - v_4 \quad (9.19)$$

Con la parada del barrido a V_{ox} se rompe el equilibrio establecido entre las diversas etapas parciales del proceso, produciéndose un decrecimiento instantáneo de las velocidades de las reacciones electroquímicas, favoreciendo con esto la interacción química, hecho este que se manifiesta en un decrecimiento inicial importante de la carga de óxido superficial. A medida que aumenta el tiempo de polarización van disminuyendo las velocidades de todas las reacciones parciales, tendiendo hacia un nuevo equilibrio estacionario..

El crecimiento lento, pero continuo, de la cantidad de óxido consumido, sin que se llegue, en los tiempos estudiados, a un valor límite, indica que la reducción química prevalece sobre la oxidación

anódica del electrodo, dicho de otro modo, $v_1 > v_4$. El hecho de que en c.a. se necesiten tiempos muy cortos, entre 60 y 120 seg., para que la capa de óxido se reduzca por completo, mientras que en condiciones de polarización estacionaria no se alcanza esta situación ni siquiera al cabo de 2 hrs., muestra, por otro lado, que la formación anódica del óxido superficial transcurre con velocidad no despreciable frente a v_1 .

La velocidad de la reacción química, v_1 , es independiente del potencial del electrodo si la composición de la capa de óxido no varía con este, pero dependerá de la concentración del reductor y del recubrimiento superficial de óxido, el cual, como se sabe, se incrementa con el potencial anódico.

El tiempo de polarización influye sobre la velocidad de la reacción química sólo de un modo indirecto, por variación o desplazamiento del equilibrio entre las velocidades de las demás etapas del proceso.

La reacción de electro-oxidación del electrodo(9.7) no depende del tiempo de polarización, su velocidad aumenta exponencialmente con el potencial anódico, mientras que la velocidad de la reacción de oxidación del metanol, si está controlada por adsorción, v_2 , decrecerá con el tiempo, pudiendo resultar que a tiempos largos $v_4 > v_2$, lo que explicaría el decrecimiento con el tiempo de la corriente anódica a V_{ox} constante.

En última instancia, la relación entre v_4 y v_2 dependerá de la velocidad de la interacción química entre el óxido superficial y el metanol.

Los cambios de pendientes en las rectas de la figura 44 señalan el momento en que se produce una ligera aceleración de la reducción del óxido superficial, cuya razón hay que buscarla, posiblemente, en un cambio en la relación entre v_1 ; v_2 y v_4 que se produce al disminuir la cantidad de óxido en la superficie del electrodo. La adsorción del metanol sobre sitios superficiales metálicos se verá incrementada, favoreciendo a su

vez, aunque de modo indirecto, la reducción del óxido.

Considerando que la oxidación anódica del electrodo es mayor a 960 mV que a 760 mV y que la quimisorción del metanol es poco importante sobre una superficie cubierta por una capa de óxido, se debería observar un descenso no despreciable de la velocidad de oxidación del metanol a 960 mV o a potenciales anódicos superiores a este. Los resultados experimentales señalan, por lo contrario, que a potenciales mayores de 860 mV se produce una nueva aceleración de la reacción de oxidación del metanol, al mismo tiempo que se consume por reducción una cierta cantidad de óxido superficial.

Resulta evidente, que la oxidación del metanol transcurre por mecanismos distintos a 760 mV y 960 mV, predominando a este último valor de potencial la interacción química entre el metanol y el óxido en la superficie. Esta diferencia hay que atribuirla a la distinta reactividad de los compuestos oxigenados que componen la capa superficial del electrodo, y que a potenciales cercanos a la zona de desprendimiento de oxígeno molecular están formadas por óxidos de estequiometría variable con oxígeno activo incorporado (94).

Se ha visto que al aumentar la carga anódica del óxido mediante el procedimiento de activación superficial del electrodo se incrementa la cantidad de óxido superficial consumido, así como la velocidad del proceso de reducción. A la vista de este resultado debemos admitir que bajo el tratamiento de activación aumenta no sólo el espesor de la capa de óxido, sino también el número de defectos en el seno del sólido que están conectados con los estados mas activos.

Por otro lado, se ha comprobado que para los dos estados de activación la velocidad de la reacción entre el metanol y el óxido superficial decrece, con mayor o menor rapidez, con el tiempo de polarización. La razón principal de este decrecimiento, a nuestro modo de ver, se debe a la presencia sobre la superficie electródica del óxido no reducido, el

cual se acumula con el tiempo de polarización y constituye un factor inhibidor de la reacción, siendo poco o nada reactivo frente al metanol.

La justeza de esta suposición queda comprobada cuando la reducción galvanostática del óxido se sustituye por un barrido de potencial catódico que pone de manifiesto el decrecimiento del pico A al aumentar el tiempo de polarización anódica.

En las curvas de descarga, este hecho se traduce en un decrecimiento de la razón (dV/dt) medida en la zona de la "d. c. e." de la curva V-t, decrecimiento que es mayor al aumentar el estado de activación del electrodo.

X ANALISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCION

X. 1. PRODUCTOS DE OXIDACION

Es sabido que la oxidación anódica del metanol a CO_2 puede pasar por la formación de dos compuestos intermedios estables, que son el formaldehído y el ácido fórmico.

La detección y sobre todo el análisis de los tres productos de reacción en función del potencial del electrodo tropieza con enormes dificultades ya que los valores estacionarios de corriente son muy bajos, disminuyen con el tiempo de modo que la experiencia con más de 24 horas de duración no aporta ninguna mejora.

Por esta razón, sólo se han conseguido resultados para dos valores de potencial: 560 y 960 mV para los cuales la corriente de oxidación se mantiene a un cierto nivel positivo durante tiempos de polarización largos.

Las medidas se llevaron a cabo en dos fases; una para el análisis de los productos en la solución (CH_2O , HCOOH , CH_3OH) y la otra para la determinación de CO_2 . En este último caso la experiencia se realizaba con paso continuo de una corriente de nitrógeno con la finalidad de arrastrar el CO_2 fuera de la célula.

En el circuito de polarización se intercalaba un integrador de corriente.

X. 1. 1. Métodos de análisis

X. 1. 1. 1. Metanol

Las soluciones de metanol fueron analizadas oxidando este compuesto a CO_2 con dicromato, adaptando a nuestras condiciones el método elaborado por (50).

El método de análisis modificado consiste en añadir 5 ml de solución de metanol aproximadamente 0.01 M, 10 ml de solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.0434 N y 50 ml de ácido sulfúrico concentrado y luego de

jar reposar durante 10 minutos. Enseguida enfriar la solución y agregar 100 ml de agua para diluir el ácido sulfúrico, enfriar nuevamente, añadir una punta de espátula de Na_2CO_3 y 10 ml de solución de KI al 20%. Valorar en seguida con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.02 N, hasta decoloración del almidón. Es necesario hacer un blanco con las mismas cantidades, pero en vez de la solución de metanol, coger 5 ml de HClO_4 0.01 N. La concentración de metanol expresada en moles/lit viene dada por:

$$C_M = 0.7241 \frac{V_{Cr} (V_s^b - V_s)}{V_s^b V_M} \quad (10.1)$$

donde: V_{Cr} : Volumen de la solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.043 N
 V_s^b : Volumen de la solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.02 N gastada en el blanco
 V_s : Volumen de la solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.02 N consumida por la muestra
 V_M : Volumen de la solución de metanol aproximadamente 0.01M

X. 1. 1. 2. Formaldehído y ácido fórmico

Se utilizó la reacción específica del formaldehído con el ácido cromotrópico (95), midiendo la absorbancia del complejo coloreado en el espectrofotómetro a 520 nm. Las disoluciones de formaldehído para la obtención de la curva de calibración se analizaron por volumetría, valorando con nitrato de plata (por retroceso) la cianhidrina formada a partir de formaldehído y cianuro potásico (96).

El ácido fórmico fue analizado por el mismo método, previa reducción a formaldehído. La reducción se hizo con virutas de magnesio y ácido clorhídrico concentrado en un baño de hielo (97).

X. 1. 1. 3. Dióxido de carbono CO_2

El CO_2 formado en la oxidación del metanol se determinó por absorción en una solución de hidróxido de Ba siguiendo el procedimiento utilizado en otros trabajos (98). A la salida de los gases del compartimento del electrodo de trabajo se pusieron tres frascos lavadores cerrados

dos al exterior, que contenían cantidades conocidas de una solución valorada de Ba(OH)_2 0.1M. El CO_2 era arrastrado hacia la salida de la célula por una corriente de nitrógeno. La solución de hidróxido bórico se analizaba con HCl 0.5M (en atmósfera de N_2).

X. 1. 2. Resultados

X. 1. 2. 1. 560 mV

El potencial se impone, al igual que los demás potenciales de oxidación, parando en el ciclo anódico de un barrido potencio-dinámico al potencial deseado e introduciendo en este momento la solución de metanol en la célula electrolítica.

La intensidad de la corriente generada es de $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ al cabo de 1 hora. La polarización se mantuvo durante 18 hrs. La disminución de la concentración de metanol fue de $4.2 \cdot 10^{-3}$ moles/lit y los análisis de formaldehído dieron $C_F = 5 \cdot 10^{-5}$ M y $C_{AF} = 1.125 \cdot 10^{-5}$ M para ácido fórmico con lo que se obtiene que $(C_F/C_{AF}) = 4.44$. La carga eléctrica consumida durante el proceso estacionario fue de 817 mC. Los análisis de CO_2 fueron negativos.

X. 1. 2. 2. 960 mV

Después de una polarización estacionaria a 960 mV durante cerca de 24 horas, se determinó la concentración de CH_3OH , HCOOH y CH_2O , dando los resultados de: $\Delta C_M = 3 \cdot 10^{-4}$ M, $C_F = 2.5 \cdot 10^{-5}$ M y $C_{AF} = 3 \cdot 10^{-5}$ M, con lo que la razón entre las concentraciones de formaldehído y ácido fórmico es $(C_F/C_{AF}) = 0.833$. La carga eléctrica consumida fue de 2200 mC. Se detectó CO_2 pero las cantidades no fueron reproducibles.

A pesar de que las cantidades de CH_2O y HCOOH analizadas son extremadamente bajas y rozan el límite de sensibilidad del método analítico empleado, los resultados de estas medidas indican claramente que el metanol se oxida sobre el Ir gradualmente, pasando por

CH_2O hasta CO_2 . La presencia de formaldehído en la solución a $V = 960 \text{ mV}$ muestra, por otro lado, que el primer paso en la reacción total de oxidación del metanol es mas fácil y rápido que los pasos siguientes.

El hecho de no haber hallado CO_2 para la oxidación a 560 mV no es definitivo ni excluye categóricamente su formación. Existe una diferencia bastante grande entre la cantidad de metanol consumido y las cantidades de CH_2O y HCOOH halladas. Expresando esa diferencia en moles de CO_2 se consiguen cantidades que son del mismo orden de magnitud que la solubilidad de este compuesto a 20°C y en medio HClO_4 1N .

El rendimiento de corriente tanto para el formaldehído como para el ácido fórmico es bajo, inferior al 10%.

X. 2. PRODUCTOS DE REDUCCION

Para comprobar si la existencia de una corriente catódica estacionaria importante en la zona de potenciales de adsorción de hidrógeno puede deberse a la formación de metano, como ha sido encontrado para el electrodo de Pt(48), se hizo un análisis cromatográfico de los gases producidos por polarización catódica del electrodo. Para esto fue montado un sistema de tomamuestras a la salida de gases de la célula. El primer tomamuestras estaba sin relleno y a la temperatura de la mezcla nieve carbónica-alcohol etílico con el fin de retener el CH_3OH y el H_2O . A continuación de este, venía un segundo tomamuestras de gases a la temperatura del nitrógeno líquido y relleno con una zeolita (zeolita 5A, obstruido 1/16) con el fin de que fueran adsorbidos los posibles hidrocarburos producidos por reducción del metanol. Los gases fueron arrastrados por He.

Las medidas cromatográficas fueron hechas en la Sección de Cinetoquímica de nuestro Instituto en un sistema cromatográfico 7600a Hewlett-Packard, con una columna cromatográfica de Cromopack Q y a 90°C .

-140-

Los resultados obtenidos con estos análisis in
dicen que no hay formación de metano, ni de algún otro hidrocarburo de bajo
peso molecular.

121

XI DISCUSSION

La oxidación anódica del metanol sobre el electrodo de Ir aparece como un proceso de transferencia de carga complejo, asociado a reacciones de adsorción y al cual contribuyen de un modo más o menos directo las capas de oxígeno u óxidos superficiales que se forman sobre el electrodo dentro del mismo rango de potenciales.

El hecho fundamental que se desprende del examen general de los resultados obtenidos es la estrecha vinculación, y en cierto grado dependencia, de la reacción del metanol de los procesos redox del propio electrodo. La oxidación anódica del metanol se inicia alrededor de 250 mV coincidiendo con la deposición sobre la superficie electródica de los primeros iones de oxígeno adsorbido. La acumulación continua de oxígeno quimisorbido lleva a la formación de capas de hidróxido y óxidos superficiales, cuyo espesor y composición son función del potencial del electrodo. Se ha visto, que la presencia de estas especies oxigenadas influye de un modo decisivo sobre el transcurso de la reacción del metanol, al establecerse una competencia entre ambos procesos. La acción de esta capa superficial de oxígeno, considerada globalmente, es inhibidora para la reacción del metanol, pero los hechos experimentales también demuestran que esta acción es muy compleja y depende de la conjunción de múltiples factores.

La evolución y cambios en el mecanismo de la reacción de oxidación del metanol que se producen a lo largo de la escala de potenciales y bajo la acción de otras variables experimentales, tales como concentración de metanol en la disolución y tiempo de reacción (ν , i , o t_{ox} , según la técnica empleada) tienen una fácil y lógica explicación si la reacción del metanol se considera en su unión con los procesos de electrooxidación del propio electrodo.

Se ha visto, por el conjunto de medidas llevadas a cabo con distinta finalidad (experiencias con variación de V_a , ν , adsorción) que la zona de máxima reactividad para el metanol se sitúa alrededor de 550 mV (± 100 mV) y corresponde al momento cuando la velocidad de la oxidación anódica del metanol adsorbido es igual o ligeramente superior a

la de su adsorción, mientras el recubrimiento superficial por especies oxigenadas de tipo $[\text{IrOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ permanece bajo, siendo la reactividad de las mismas, por el contrario, alta. Al alcanzar el potencial V_p^C se aceleran las reacciones electroquímicas de oxidación del metanol y del electrodo y decrece la velocidad de adsorción. Cambia la composición de la capa superficial, aumentando en ella la proporción de óxido $[\text{IrO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ y crece el espesor de la misma. Sin embargo, al disminuir u o aumentar la concentración de metanol la zona de reacción se desplaza hacia potenciales menos anódicos, como resultado de la aceleración de la reducción química del óxido, que a su vez favorece la adsorción del metanol sobre los sitios metálicos liberados.

De todo lo dicho se desprende, que los procesos electródicos asociados a los picos B y C del voltamograma no están relacionados con oxidaciones sucesivas de los productos intermedios de las reacciones de oxidación o de adsorción del metanol, sino que se deben a distintos efectos cinéticos

La deducción del mecanismo de reacción para una zona de potenciales, dada la extrema complejidad del proceso global y la implicación simultánea de un número importante de reacciones y etapas parciales, muchas de las cuales son de naturaleza electrocatalítica y, por lo tanto, difíciles de definir, es una tarea prácticamente irrealizable.

Sin embargo, basándose exclusivamente en los hechos experimentales, que reflejan los pasos principales por los que se desarrolla el proceso electródico, se puede avanzar una descripción aproximada de mecanismo, como la que a continuación se expone.

La deducción se hace para la zona de potenciales del pico C, cuando la reacción transcurre bajo control potenciodinámico en condiciones cuasi-estacionarias

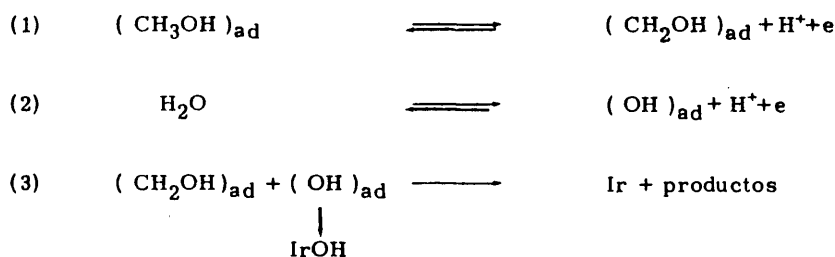
Se consideran los siguientes hechos y observaciones experimentales:

a - El metanol se adsorbe fuertemente sobre la superficie del electrodo, co

mo se desprende de las medidas de oxidación en capa de adsorción y de la influencia de la concentración de metanol.

- b - Durante la adsorción tiene lugar una deshidrogenación de la molécula (véase medidas en c.a. Cap. IX)
- c. - La adsorción de metanol se adapta a las condiciones de Temkin.
- d. - Los $(OH)_{ad}$ o las especies $[IrOH \cdot n H_2O]$ son activas frente al metanol y participan directamente en la reacción de oxidación. El desplazamiento anódico del potencial del pico B al aumentar la concentración de metanol indica claramente que la presencia de estas especies es condición necesaria para el transcurso de la reacción.
- e. - La pendiente de Tafel deducida de la variación de V_p^C con $\log v$ es de 50 mV y la deducida de voltamogramas a bajas velocidades de barrido (1 mV/seg) es mayor y aumenta con la concentración de metanol, por lo que se puede considerar $b \approx 60$ mV.

La secuencia de procesos se describe por las siguientes reacciones parciales:



Considerando la reacción 3 como la etapa determinante y las etapas que la anteceden en equilibrio, se escriben las ecuaciones cinéticas:

$$\bar{v}_1 = \bar{k}_1 (1 - \theta_1) C_M \exp[\beta VF/RT] \exp[-\alpha f \theta_M] \quad (11.1)$$

$$\bar{v}_1 = \bar{k}_1 \theta_M' C_{H^+} \exp [-(1 - \beta) VF/RT] \exp [(1 - \alpha) f \theta_M'] \quad (11.2)$$

siendo θ_M y θ_M' los recubrimientos superficiales por $(CH_3OH)_{ad}$ y $(CH_2OH)_{ad}$ respectivamente.

Al estar en equilibrio se tiene $\theta_M = \theta_M'$ y

$v_1 = v_1'$, con lo que:

$$\frac{\bar{k}_1}{\bar{k}_1'} \frac{(1 - \theta_t) C_M}{\theta_M C_{H^+}} \exp [VF/RT] \exp [-\alpha f \theta_M] = 0 \quad (11.3)$$

o lo que es lo mismo:

$$f \theta_M = \ln \left[K_1 \frac{C_M}{C_{H^+}} \frac{(1 - \theta_t)}{\theta_M} \right] + \frac{VF}{RT} \quad (11.4)$$

donde $K_1 = \bar{k}_1/\bar{k}_1'$

En condiciones de Temkin para la reacción

2 se tiene:

$$\bar{v}_2 = \bar{k}_2 (1 - \theta_t) \exp [\beta VF/RT] \exp [-\alpha f \theta_{OH}] \quad (11.5)$$

$$\bar{v}_2 = \bar{k}_2 \theta_{OH} C_{H^+} \exp [-(1 - \beta) FV/RT] \exp [(1 - \alpha) f \theta_{OH}] \quad (11.6)$$

En el equilibrio $\bar{v}_2 = \bar{v}_2'$, por lo que se tiene:

$$f \theta_{OH} = \frac{VF}{RT} + \ln \left[K_2 \frac{(1 - \theta_t)}{\theta_{OH} C_{H^+}} \right] \quad (11.7)$$

donde $K_2 = \bar{k}_2/\bar{k}_2'$

Para la interacción química entre el producto de la reacción 1 y el $(OH)_{ad}$ producido en la etapa 2, es decir, la reacción 3, la ecuación cinética es:

$$\bar{v}_3 = \bar{k}_3 \theta_M \theta_{OH} \exp [\alpha f \theta_t] \quad (11.8)$$

si se cumple que: $\theta_t = \theta_M + \theta_{OH}$

$$\bar{v}_3 = \bar{k}_3 \theta_M \theta_{OH} \exp [\alpha f \theta_M + \alpha f \theta_{OH}] \quad (11.9)$$

Si en el potencial del pico principal de oxidación, V_p^C , prevalece el óxido formado y no los hidróxidos, se tiene que $\theta_{OH} < \theta_O$, y si sólo los $(OH)_{ad}$ son reactivos frente a la reacción del metanol, se puede suponer que la cinética para la formación de $(OH)_{ad}$ cumple las condiciones de Langmuir, por lo que la ecuación (11.7) se transforma en:

$$\theta_{OH} = K_2 (1 - \theta_t) C_H^{-1} \exp [VF/RT] \quad (11.10)$$

Introduciendo la ecuación (11.10) en (11.9), se tiene:

$$i_3/nF = \bar{v}_3 = \bar{k}_3 \theta_M K_2 (1 - \theta_t) C_H^{-1} \exp [VF/RT] \exp [\alpha f \theta_t] \quad (11.11)$$

como es sabido:

$$I = Q_{ad} \left(d \theta_M / dt \right) \quad (11.12)$$

tomando logaritmo a la ecuación (11.11) y reuniendo los términos constantes, se tiene:

$$\ln i_3 = \ln K + \ln \theta_M + \ln (1 - \theta_t) + [VF/RT] + [\alpha f \theta_t] \quad (11.13)$$

donde $K = k_3/K_2$. Suponiendo que $\theta_M > \theta_{OH}$ por lo que $\theta_M \rightarrow \theta_t$, y derivando respecto al tiempo, se tiene:

$$\frac{d \ln i_3}{dt} = 0 = \left[\frac{1}{\theta_M} \right] \frac{d\theta}{dt} - \left[\frac{1}{(1-\theta)} \right] \frac{d\theta}{dt} + \left[\frac{F}{RT} \right] \frac{dV}{dt} + \alpha f \frac{d\theta}{dt} \quad (11.14)$$

haciendo $dV/dt = v$, y reagrupando, obtenemos:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{F}{RT} v \left[\frac{1}{(1-\theta)} - \frac{1}{\theta} - \alpha f \right]^{-1} \quad (11.15)$$

introduciendo (11.15) en (11.12) y llamando:

$$A = \left[\frac{1}{1-\theta} - \frac{1}{\theta} - \alpha f \right] \quad (11.16)$$

tenemos:

$$I = Q_{ad} \left(F/RT \right) v (A)^{-1} \quad (11.17)$$

ecuación que relaciona la intensidad de corriente máxima, I_p^C , con la velocidad de barrido, v .

Tomando logaritmo a la ecuación (11.17) e introduciendo esta ecuación en la (11.13) queda:

$$\ln Q_{ad} + \ln F/RT + \ln v - \ln A = \ln K + \ln(1-\theta) + V_p F/RT + \alpha f \theta \quad (11.18)$$

reagrupando la ecuación (11.18), se tiene:

$$V_p = RT/F \left\{ \ln Q_{ad} + \ln F/RT + \ln v - \ln A - \ln K - \ln \theta - \ln(1-\theta) - \alpha f \right\} \quad (11.19)$$

o lo que es lo mismo:

$$V_p = RT/F \left\{ \ln Q' + \ln f(\theta) - \alpha f \theta + \ln v \right\} \quad (11.20)$$

donde:

$$Q' = \frac{Q_{ad} F/RT}{K} \quad (11.21)$$

$$f(\theta) = \left[\frac{1}{(1-\theta)^2 \theta^2} - \frac{\alpha f}{(1-\theta)\theta} \right] \quad (11.22)$$

diferenciando la ecuación (11.20) se obtiene:

$$\frac{dV_p}{d \ln v} = \frac{RT}{F} \quad (11.23)$$

por lo que:

$$\frac{dV_p}{d \log v} = 2,3 \frac{RT}{F} = 60 \text{ mV} , \text{ valor que corresponde al obteni}$$

do experimentalmente.

Es evidente, que la naturaleza de la etapa determinante del proceso puede cambiar si las condiciones de semi-equilibrio dejan de cumplirse.

La creciente oxidación superficial del electrodo al sobrepasar el potencial del pico C conduce, como se ha visto, a una inhibición de la reacción del metanol; aumenta el espesor de la capa de óxido y su reducción por el metanol es lenta y difícil

Finalmente, el incremento de la velocidad de la reacción que se observa a potenciales superiores a 860 mV se debe a una nueva aceleración de la interacción química entre el óxido superficial y el metanol presente en la disolución y que lleva a la destrucción de una fracción de la capa de óxido. Este incremento de la reactividad química de la capa superficial se debe a la incorporación a estos potenciales del oxígeno activo a los óxidos superficiales del electrodo

El tiempo de polarización a un potencial anódico constante influye sobre la reacción del metanol de dos modos distintos y opuestos. Por un lado, favorece la interacción entre la capa de óxido y el metanol e incide de este modo indirectamente sobre todo el proceso. Por otro lado, la polarización anódica prolongada lleva a una acumulación de un óxido superficial, probablemente IrO_2 ; difícilmente reducible e inactivo frente al metanol. La presencia de este óxido, cuya reducción se extiende hacia la zona de potenciales de adsorción-desorción de hidrógeno, hace que todas las medidas relacionadas con las zonas de hidrógeno sean poco fiables. Cabe

pensar, que tanto la lentitud del proceso de adsorción del metanol a potencia les anteriores a la iniciación de la oxidación del electrodo, como el hecho de que esta adsorción no dependa prácticamente del potencial, estén también re lacionados con la presencia de estos óxidos.

A través del estudio del comportamiento del Ir frente al metanol hemos tratado de ampliar nuestros conocimientos sobre el fenómeno de activación superficial que caracteriza al electrodo de Ir y lo diferencia de los demás metales nobles.

Del conjunto de los resultados relacionados con este aspecto del comportamiento del electrodo se deduce, que al aumentar el grado de activación se incrementan las velocidades de todos los proce sos electroquímicos y químicos relacionados con las zonas de potenciales de oxidación del electrodo. Así mismo aumentan las cantidades consumidas de metanol y de óxido superficial. No obstante, como se ha expuesto anteriormen te en esta memoria, la relación entre el grado de activación y las cantidades de carga eléctrica consumida en los procesos electródicos no es directa ni simple. Ciertamente, con el grado de activación crece el espesor de las ca pas superficiales formadas por hidróxidos y óxidos al desplazarse la oxida - ción del electrodo hacia capas de átomos metálicos más profundas. Simultá- neamente a este crecimiento del grosor de la capa se produce un cambio en la reactividad electroquímica y química de la misma. La reactividad adquiri da durante el tratamiento de activación se pierde gradualmente por efecto de un proceso de "envejecimiento" que depende del tiempo. De acuerdo con esto, los efectos de la activación superficial del electrodo de Ir se pueden compa rar a los que produciría un tratamiento de "rejuvenecimiento". Este "reju- venecimiento" de la capa de óxido está, posiblemente, asociado a la forma- ción, en condiciones de polarizaciones anódico-catódicas sucesivas, de com puestos superficiales oxigenados de estequiometría mixta y variable con una relación hidróxido/óxido más elevada.

XII CONCLUSIONES

Se ha realizado el estudio de la oxidación de metanol sobre electrodo de Ir en medio ácido HClO_4 1N utilizando esencialmente la técnica potenciodinámica y de impulsos galvanostáticos.

Se han examinado la influencia de diversos parámetros experimentales, tales como: límite anódico y catódico de barrido, v , C_M y grado de activación superficial del electrodo.

Este trabajo se ha completado con un estudio de la adsorción de metanol y de su interacción con la capa de óxido superficial del electrodo, realizados en condiciones de c.a. y de polarización anódica estacionaria.

Del conjunto de los resultados obtenidos se deducen las siguientes conclusiones principales:

1. - La oxidación del metanol sobre el electrodo de Ir se inicia a 250 mV y continúa hasta el potencial de desprendimiento de oxígeno, observándose en esta zona de potenciales dos máximos de corriente a 400 y 650 mV aproximadamente.
2. - La oxidación es a CO_2 pero son detectados compuestos intermedios: formaldehído y ácido fórmico.
3. - Previa a la oxidación del metanol se produce una etapa de adsorción. Entre -245 y 150 mV la velocidad de adsorción es independiente del potencial.
4. - La adsorción es disociativa y se describe por la ecuación cinética de Elovich.
5. - En todo el rango de potenciales estudiado el metanol reacciona químicamente con la capa de óxido (hidróxido) superficial. La magnitud y velocidad de esta interacción depende de la composición de la capa y, por lo tanto, del valor del potencial.
6. - El mecanismo de la reacción de oxidación del metanol varía con el po-

tencial del electrodo y con la velocidad de polarización. En condiciones cuasi-estacionarias la etapa determinante del proceso es la interacción entre el adsorbato y las especies $(OH)_{ad}$.

- 7 - La formación y acumulación, en función del tiempo y del potencial, del óxido superior más difícil de reducir (IrO_2) inhibe la reacción de oxidación del metanol.
8. - La activación superficial del electrodo favorece la reacción de oxidación del metanol.
9. - A consecuencia del tratamiento de activación superficial se produce un "rejuvenecimiento" de la capa de óxido superficial, que lleva a un incremento de la actividad química y electroquímica de la misma.

XIII BIBLIOGRAFIA

- (1) J^o OM BOCKRIS y S. SRINIVASAN "Fuel Cells: Their Electrochemistry" Mc Graw Hill. Inc. New York (1969)
- (2) M. POURBAIX . "Atlas d'equilibres Electrochimiques". Ed. Gauthier-Willars et Cie. París (1963)
- (3) R. N. GOLDBERG y L. G. HOPLER . Chem. Rev. 68, 229, (1968)
- (4) P. PASCAL "Traité de Chimie Minérale". Tomo XI, Masson et Cie. París (1932)
- (5) J. W. MELLOR . "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry" Vol XV. Longmans (1952)
- (6) BLAS "Agenda del Químico". Ed. Aguilar. Madrid (1942)
- (7) J. TIMMERMANS . "Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds. Vol II. Elsevier Publishing Company. Amsterdam (1965) p. 251.
- (8) P. ROBERTS y M. CASERIO. "Basics Principles of Organic Chemistry" W. A. Benjamin Inc. New York (1965) p. 379
- (9) T. FERNANDEZ "Comportamiento Electroquímico del Ir en Medio Adido". Tesis de Grado. Universidad Complutense de Madrid, (1978).
- (10) M. BREITER "Electrochemical Processes in Fuel Cells". Springer-Verlag, Berlín, New York (1969) p. 35
- (11) Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements. Vol. XI Cap. 2 Ed. Allen J. Bard. New York (1978) p. 216
- (12) R. P. BUCK y L. R. GRIFFITH J. Electrochem. Soc. 109, 1005, (1962)
- (13) S. GILMAN y M. BREITER J. Electrochem. Soc. 109, 1099, (1962)
- (14) M. BREITER J. Electrochem. Soc. 109, 622, (1962)
- (15) M. BREITER Electrochim Acta 8, 457, (1962)
- (16) M. BREITER J. Electrochem. Soc. 110, 449, (1963)
- (17) S. GILMAN J. Phys. Chem. 68, 70, (1964)

- (18) J. GINER Electrochim Acta 9, 63, (1964)
- (19) G. BIANCHI y P. LONGHI. La Chimica y L'Industria 66, 1280, (1964)
- (20) B. I. PODLOVCHENKO ; O. A. PETRII ; A. N. FRUMKIN y HIRA LAL
J. Electroanal Chem. 11, 12, (1966)
- (21) M. BREITER J. Electroanal. Chem 14, 407, (1967)
- (22) M. BREITER J. Electroanal. Chem. 15, 221, (1967)
- (23) V. N. KAMATH y HIRA LAL J. Electroanal. Chem. 19, 137, (1968)
- (24) M. BREITER Disc. Faraday Soc. N 45, 79, (1968)
- (25) M. BREITER J. Electroanal. Chem. 19, 131, (1968)
- (26) A. WIECKOWSKI. J. Electroanal. Chem. 63, 365, (1975)
- (27) V. S. BAGOTZKY ; Yu. VASSILIEV y O. A. KHAZOVA
J. Electroanal. Chem. 81, 365, (1977)
- (28) S. MAXIMOVITC. J. Electroanal. Chem. 72, 95, (1976)
- (29) S. SIBILLE ; J. MOIROUX ; J. C. MAROT y S. DECARD
J. Electroanal. Chem. 88, 105, (1978)
- (30) J. O. BESENHARD ; R. PARSONS y R. REEVES
J. Electroanal. Chem. 96, 57, (1979)
- (31) R. ADZIC ; S. PASOFEVIC y R. DESPIC
J. Electroanal Chem. 92, 31, (1978)
- (32) J. SOBKOWSKI y P. ZELENAY J. Electroanal. Chem. 91, 309, (1978)
- (33) V. S. BAGOTZKY ; A. M. SKUNDIN y E. K. TUSEEVA
Electrochim. Acta. 21, 29, (1976)
- (34) E. SOKOLOVA. Electrochim. Acta 20, 323, (1975)
- (35) O. A. PETRII. Elektrokimiya 3, 1237, (1967)
- (36) M. BREITER Electrochim. Acta 8, 973, (1963)

- (37) V. S. BAGOTZKY y Yu. B. VASSILIEV Electrochim. Acta 16, 913, (1971)
- (38) A. CAPON y R. PARSONS. J. Electroanal. Chem. 45, 205, (1973)
- (39) N. L. WEINBERG y H. R. WEINBERG. Chem. Rev. 68, 449, (1968)
- (40) B. I. PODLOVCHENKO ; A. N. FRUMKIN y V. F. STENIN
"Advances in Electrochemistry of Organic Compounds" Nauka, Moscú,
(1964) p. 4
- (41) S. GILMAN y M. BREITER J. Electrochem. Soc. 109, 622, (1962)
- (42) O. A. PETRII. "Progress in Electrochemistry of Organic Compounds"
Vol. I. A. N. Frumkin y A. B. Ershler Ed. Plenum Press. Londres
(1971), p. 319
- (43) M. BREITER Z. Phys. Chem. Neue Folge 78, 23, (1975)
- (44) O. A. JOZOVA ; Yu. B. VASSILIEV y V. S. BAGOTZKY
Elektrokhimiya 2, 267, (1966)
- (45) Yu. B. VASSILIEV y V. S. BAGOTZKY Electrochim. Acta 12, 1323, (1967)
- (46) S. S. BESKOZVAINAYA ; Yu. B. VASSILIEV y V. S. BAGOTZKY
Elektrokhimiya 8, 376, (1972)
- (47) M. A. IZIZOLITOVA ; L. A. MIRKIND ; Yu. B. VASSILIEV ; M. Ya.
FIOSHIN y V. S. BAGOTZKY Elektrokhimiya 8, 598, (1972)
- (48) B. I. PODLOVCHENKO ; A. N. FRUMKIN y V. F. STENIN
Elektrokhimiya 4, 339, (1968)
- (49) Yu. B. VASSILIEV ; V. S. BAGOTZKY Usplechi Khim 44, 1942, (1975)
- (50) F. J. WELCHER, Editor "Standard Methods of Chemical Analysis" Vol. IB
6^a Ed, D. Van Nostrand Company Inc. New York (1962) p. 2143
- (51) P. DELAHAY. "New Instrumental Methods in Electrochemistry"
Interscience Pub. Inc. New York (1956) Cap. 6
- (52) R. S. NICHOLSON y I. SHAIN Anal. Chem. 36, 706, (1964)

- (53) R. S. NICHOLSON y I. SHAIN Anal. Chem. 37, 667, (1965)
- (54) R. S. NICHOLSON y I. SHAIN Anal. Chem. 37, 1351, (1965)
- (55) R. S. NICHOLSON y I. SHAIN Anal. Chem. 37, 178, (1965)
- (56) E. LAVIRON J. Electroanal. Chem. 101, 19, (1979)
- (57) S. SRINIVASAN y E. GILEADI Electrochim. Acta 11, 321, (1966)
- (58) H. R. THIRSK y J. A. HARRISON. "A Guide to the Study of Electrode Kinetics" Academic Press. London (1972). Cap 1 y 2
- (59) S. PIEKARSKI y R. ADAMS en "Physical Methods of Chemistry", Part II A. "Electrochemical Methods." Techniques of Chemistry. Vol. I Weisberger and Rossiter Editors. Wiley-Intersciences. New York (1971) Cap. VII
- (60) M. V. CHRISTOV y S. N. RAICHEVA J. Electroanal. Chem. 73, 43, (1976)
- (61) M. V. CHRISTOV y S. N. RAICHEVA J. Electroanal. Chem. 73, 55, (1976)
- (62) M. V. CHRISTOV J. Electroanal. Chem. 73, 63, (1976)
- (63) M. V. CHRISTOV y S. N. RAICHEVA J. Electroanal. Chem. 73, 71, (1976)
- (64) J. O. ZERBINO ; N. R. TACCONI y A. J. ARVIA.
J. Electrochem. Soc. 125, 1266, (1978)
- (65) R. CELDRAN "Estudio de la Electrooxidación del Alcohol Alílico Sobre Electrodo de Oro." Tesis de Grado. Universidad Autónoma de Madrid (1979)
- (66) A. CAPON y R. PARSONS. J. Electroanal. Chem. 44, 239, (1973)
- (67) S. V. KALCHEVA ; M. V. CHRISTOV ; E. I. SOKOLOVA y S. N. RAICHEVA J. Electroanal. Chem. 55, 231, (1974)
- (68) T. LOUCKA y J. WEBER. J. Electroanal. Chem. 21, 329, (1969)
- (69) S. V. KALCHEVA ; M. V. CHRISTOV ; E. I. SOKOLOVA y S. N. RAICHEVA J. Electroanal. Chem. 55, 213, (1974)

- (70) S. N. RAICHEVA ; E. I. SOKOLOVA y S. V. KALCHEVA
Comptes Rendus de l'Académie Bulgare des Sciences 28, 1081, (1975)
- (71) L. BURKE y O. J. MURPHY J. Electroanal. Chem. 101, 351, (1979)
- (72) R. R. ADZIC y A. J. TRIPKOVIC J. Electroanal. Chem. 99, 43, (1979)
- (73) T. FERNANDEZ y M. SANCHEZ CRUZ . Anales de Química (en publicación)
- (74) P. SIDHESWARAN y HIRA LAL J. Electroanal. Chem. 40, 143, (1972)
- (75) V. S. BAGOTZKY y Yu. B. VASSILIEV Electrochim. Acta. 9, 869, (1964)
- (76) I. M. SAVEANT y E. VIANELLO Electrochim. Acta 12, 629, (1967)
- (77) I. M. SAVEANT Electrochim. Acta 12, 753, (1967)
- (78) R. H. WOPSCHOLL y I. SHAIN Anal. Chem. 39, 1537, (1967)
- (79) P. STONEHART Electrochim. Acta 13, 1789, (1968)
- (80) J. O'M BOCKRIS y A. K. N. REDDY "Modern Electrochemistry" Vol. 2
Plenum/Rosseta Ed. New York (1977) Cap. 9
- (81) S. S. SEDOVA ; Yu. B. VASILIEV y V. S. BAGOTZKY
Elektrokhimiya 5, 1113, (1969)
- (82) V. E. KAZARINOV ; G. Ya. TYSYACHNUYA y V. N. ANDREEV
J. Electroanal. Chem. 65, 391, (1975)
- (83) A. WIECKOWSKI y Y. SOBKOWSKI J. Electroanal. Chem. 73, 317, (1976)
- (84) O. H. JOZOVA ; Yu. B. VASSILIEV y V. S. BAGOTZKY
Elektrokhimiya 10, 606, (1974)
- (85) S. S. SEDOVA ; Yu. B. VASSILIEV y V. S. BAGOTZKY
Elektrokhimiya 5, 1088, (1969)
- (86) A. N. FRUMKIN, Dokl. Akad. Nauk. SSSR 150, 349, (1963)
- (87) R. I. BUSHTEIN ; V. S. TIURIN y A. G. PSHEMICHNIKOV
Dokl. Akad. Nauk. SSSR 160, 629, (1965)

- (88) Zh. I. BOBANOVA ; G. A. BOGDANOWSKI y G. D. VOVCHENKO
Elektrokhimiya 7, 909, (1970)
- (89) D. M. DRAZIC y V. DRAZIC Electrochim Acta 11, 1235, (1966)
- (90) L. D. BURKE y A. MOYNIHAN Electrochim. Acta 16, 167, (1971)
- (91) Y. E. OXLEY; G. K. JOHNSON y B. T. BUZALSKI
Electrochim. Acta 9, 897, (1964)
- (92) Gy. HORANYI y M. NOVAK Acta. Chim. Acad. Sci. Hung. 75, 369, (1973)
- (93) Gy. HORANYI ; G. VERTES y D. HEGEDUS
Acta. Chim. Acad. Sci. Hung. 73, 301, (1973)
- (94) M. SANCHEZ CRUZ y T. FERNANDEZ OTERO An. Quim. 73, 163, (1977)
- (95) I. A. BARNARD y R. CHAGEN "Métodos Modernos de Análisis Químico"
Ed. Urino, Bilbao (1970) p. 60
- (96) F. J. WELCHER, Editor. op. cit. p. 2112
- (97) F. D. SNELL "Colorimetric Methods of Analysis" Vol. II Organic and
Biological. P. Van Nostrand Company Inc. New York, 4 ed. (1973) p. 105
- (98) H. WROBLOWA ; B. J. PIERSMA y J. O'M BOCKRIS
J. Electroanal. Chem. 6, 401, (1963)

